



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Dissertação de Mestrado

São Cristóvão - SE

2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

ESTUDO ARQUEOMÉTRICO DE CERÂMICAS DOS SÍTIOS CONJUNTO VILAS E SÃO JOÃO, AM

Leo Sousa Santiago de Oliveira

Orientadora: Prof. Dr^a. Divanizia do Nascimento Souza

Coorientadora: Prof. Dr^a. Carolina Melo de Abreu

São Cristóvão - SE

2018

Resumo

Neste trabalho, investigamos através de estudos arqueométricos a composição mineralógica dos fragmentos de cerâmica dos sítios arqueológicos do Conjunto Villas e São João, localizados na macrorregião do Médio Solimões, Amazonas, Brasil. Análises arqueométricas são fundamentais para a classificação e caracterização de cerâmicas, fornecendo dados relevantes sobre a produção, função e significado social desses materiais. Os fragmentos foram estudados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF), difração de raios X (XRD), análises térmicas (DTA/TG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com dispersão de energia de raios X (EDS). Com estas técnicas foi identificada a presença de antiplásticos cauixi e caraipé, bem como possivelmente conchas, além da identificação elementar de óxidos de Al, Si, K, Ca, Ti e Fe, dentre outros elementos minoritários. As fases cristalinas identificadas foram: quartzo, hematita, caulinita, anatase, dolomita e illita-muscovita, sendo que a caulinita foi encontrada com maior frequência nos espectros de sedimentos impregnados nas cerâmicas. Os resultados obtidos neste trabalho poderão contribuir com a comunidade científica acrescentando informações sobre os artefatos analisados, possibilitando um melhor entendimento das antigas civilizações que pertenceram à região Amazônica.

Palavras chaves: Cerâmicas, Tradição Pocó-Açutuba, Tradição Borda Incisa, Tradição Policroma da Amazônia, Arqueometria.

Abstract

In this work, using archaeometric analyses, we investigate the mineralogical composition of the ceramic fragments of the Archaeological sites of Conjunto Villas and São João, located in the macro-region of Middle Solimões, Amazonas, Brazil. Archaeometric studies are fundamental for the classification and characterization of ceramics, providing relevant data about the production, function and social meaning of these materials. The ceramic compounds were studied by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), energy dispersive X-ray fluorescence (ED-XRF), X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (DTA/ TG) and scanning electron microscopy (MEV) with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). With these techniques the presence of cauxi and caraipé antiplastics, elemental composition of Al, Si, K, Ca, Ti and Fe oxides and some minor elements were identified. The crystalline phases identified were: quartz, hematite, kaolinite, anatase, dolomite and illite-muscovite, with kaolinite being more frequently found in sediment spectra impregnated in ceramics. The results obtained in this work may contribute to the scientific community by adding information about the analyzed artifacts, allowing a better understanding of the ancient civilizations that belonged to the Amazon region.

Palavras chaves: Ceramics, Pocó-Açutuba Tradition, Incised Border Tradition, Amazonian Polychrome Tradition, Archaeometry.

Epígrafe

“Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade”

Marie Curie (Cientista Químico-física)

Agradecimentos

Nesta fase importante da minha vida não poderia deixar de agradecer a Deus, pois em toda a minha vida me deu força, ânimo e crença para não desistir e sempre correr atrás dos meus objetivos. Devo ao Senhor toda a minha gratidão por abençoar meus projetos e permitir que eu continue lutando por este meu sonho.

À Universidade pelo ambiente inspirador, sua estrutura e todos os recursos necessários para evolução deste projeto. Deste lugar ficarão memórias de momentos que me trouxeram conforto, alegria e a ambição para alcançar mais esta etapa da minha vida.

À professora Dra. Divanília do Nascimento Souza, pela sua enorme paciência, competência e serenidade durante o processo de definição e orientação desta dissertação, tens de forma incondicional meu respeito e minha admiração. Sou imensamente grato pelos conselhos e pelas palavras duras quando necessário. Também gostaria de agradecer à Dra. Carolina Melo de Abreu que exerceu a função de coorientadora com muito afinho e dedicação.

À professora Dra. Márcia de Almeida Rizzutto, que sempre se mostrou interessada nesse trabalho, dando as devidas sugestões. Mostrou-se sempre disponível cedendo toda a sua estrutura do instituto de física da USP para minha missão científica. Também gostaria de agradecer todo o apoio e carinho que me destes, quando estava na cidade de São Paulo. Também gostaria de agradecer a Técnica do Laboratório de Arqueometria Wanda Gabriel Pereira Engel, pelo acompanhamento profissional nas minhas medidas.

À professora Dra. Marcia Carvalho de Abreu Fantini, por disponibilizar o laboratório de cristalografia com toda a sua estrutura e materiais disponíveis. Neste processo tive o acompanhamento do técnico Antônio Carlos Franco da Silveira, que demonstrou muita experiência, possibilitando efetuar as medidas com precisão e riqueza de detalhes com relação a técnica abordada.

À professora Dra. Fernanda Carla Lima Ferreira, por todo apoio desde a graduação, e que se estende até hoje. Sou grato por me ajudar juntos com os professores da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará. Gostaria de agradecer à professora Dra. Maria Liduína das Chagas, que também me ajudou nos momentos difíceis do meu mestrado.

Aos arqueólogos Rafael Cardoso de Almeida Lopes e Jaqueline da Silva Belletti pela colaboração e parceria, cedendo material arqueológico essencial para a pesquisa com o apoio do Professor Dr. Fernando Ozorio de Almeida. Também gostaria de agradecer à arqueóloga Angislaine Freitas Costa, pela amizade e carinho dado na minha estadia em São Paulo, auxiliando com seus conhecimentos.

Aos professores que ministraram as disciplinas do mestrado: Dr. Nelson Orlando Moreno Salazar, Dr. Edison Jesus Ramirez Plaza, Dr. Mário Ernesto Giroldo Valério, Dra. Ana Figueiredo Maia, Dra. Susana de Souza Lalic por transmitirem seu conhecimento, experiência e apoio durante e depois das disciplinas. Também gostaria de agradecer aos professores Dr. Frederico Guilherme de Carvalho Cunha, Dra. Eliana Midori Sussuchi, Dra. Márcia Regina Pereira Attie que influenciaram de forma direta ou indireta neste trabalho.

À minha mãe Maria José de Sousa, que sempre me incentivou a ser uma pessoa melhor e sempre alimentou o sonho de querer me ver graduado. Infelizmente ela partiu desta vida, e esteja onde estiver, tenho certeza que ela me observa com orgulho, pois estou me tornando mestre em física pela Universidade Federal de Sergipe.

Agradeço à minha família que sempre me apoiam em tudo que faço, especialmente a minha madrinha Dirce Maria de Sousa Rios pelo carinho e amor de Tia, mãe e amiga, dando forças necessárias para sempre seguir em frente. A minha sobrinha Gabriela Vidal Gomes, meus primos Ulisses Flávio Rios e Thiago Flavio Rios, o qual tenho grande carinho e amor.

À minha querida amiga e irmã de comunidade Msc Raiane Sodré de Araújo, pela longa amizade desde os tempos de ministério nova união como músicos, até a nossa carreira acadêmica atual. Sou profundamente grato por todo o apoio que me destes e por nossas longas discussões físicas e filosóficas. Se hoje estou

alcançando este título, afirmo com convicção que és umas das minhas principais fontes de inspiração.

A minha querida amiga Msc Greiciane Cesário, pela amizade e o carinho de sempre, é uma pessoa extraordinária que conheci nesse mestrado. Agradeço pela amizade, longas conversas, apoio e pelo aprendizado durante o tempo de convivência. Nunca esquecerei o esforço que fizestes para me ajudar a compreender melhor as disciplinas. Serei eternamente grato.

Aos amigos que fiz durante minha estadia em Sergipe e no DFI. Agradeço pelo carinho de todos, pelas horas de descontração, aflições e agonias partilhadas durante o mestrado e com certeza todo esse esforço, dedicação e perseverança serão eternizado em minhas memórias. Lembrarei com carinhos de todos os colegas que me ajudaram direta e indiretamente nas fases mais difíceis do mestrado.

Ao professor Dr. Paulo Neilson Marques dos Anjos por disponibilizar o laboratório de análises térmicas da Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC) com toda a sua estrutura e materiais disponíveis.

Aos professores participantes da banca examinadora que dividiram comigo este momento tão importante: Profa Dra Márcia de Almeida Rizzutto, Prof. Dr. Rogerio Machado e a Profa Dra Divanizia do Nascimento Souza.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Sumário

1	Introdução	13
1.1	Região Geográfica de Estudo	16
2	Fundamentação	19
2.1	Cerâmicas Arqueológicas	19
2.2	Microscopia Óptica	23
2.3	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ...	24
2.4	Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF)	26
2.5	Difratometria de Raios X (XRD)	30
2.6	Análise Térmica Diferencial / Termogravimétrica (DTA/TG)	33
2.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	35
3	Metodologia	38
3.1	Preparação das Amostras	38
3.1.1	Escolha das Cerâmicas	41
3.1.2	Preparação das Amostras	42
3.1	Análises Espectroscópicas	42
3.2	Análises Térmicas	46
3.3	Análises de Microscopia	47
4	Resultados e Discussão	50
4.1	Análise das Pastas Cerâmicas	50
4.2	Análise de Pigmentação das Cerâmicas	69
5	Conclusões	73
6	Bibliografia	75

Lista de Figuras

Figura 1 - Localização do Sítio Conjunto Vilas e Sítio São João. Fonte: Google Earth (acesso em 29/03/2018).	17
Figura 2 - Espongiário usado como o antiplástico chamado de cauixi (Material cedido pela Arqueóloga Angislaine Freitas Costa).	21
Figura 3 - Casca de árvore muito utilizada como o antiplástico chamado de caraipé (Material cedido pela Arqueóloga Angislaine Freitas Costa).	22
Figura 4 - Tipos de vibrações moleculares (Adaptado de HOLLER et al., 2009).	25
Figura 5 – Representação esquemática do interferômetro de Michelson adaptado para FTIR (Adaptado de HOLLER et al., 2009).	26
Figura 6 – Esquema de excitação, desexcitação do átomo e produção de raios X característicos.	28
Figura 7 – Representação das transições eletrônicas envolvidas na emissão de raios X (Adaptado de HOLLER et al., 2009).	28
Figura 8 – Espectro XRF com representação do processo de absorção e emissão de raios X.	29
Figura 9 - Representação da geometria de Bragg (adaptado de Klug e Alexander, 1974).	37
Figura 10 - Esquema do princípio de operação de um equipamento de XRD (Adaptado do manual Rigako).	33
Figura 11 - Esquema de equipamento destinado a análises termogravimétricas (TG) (Adaptado de DENARI E CAVALHEIRO, 2012).	34
Figura 12 - Esquema de equipamento destinado à análise térmica diferencial (DTA) (Adaptado de DENARI E CAVALHEIRO, 2012).	35
Figura 13 - Desenho esquemático de um microscópio eletrônico de varredura (Adaptado de KLEIN E DUTROW, 2009).	36
Figura 14 - Esquema que representa o volume de interação dos elétrons com a amostra (Adaptado de HOLLER et al., 2009).	37
Figura 15 - Fragmentos cerâmicos do sítio Conjunto Vilas: a) PN 987.7 Caiambé, b) PN 991.20W Pocó, c) PN 987.9 Tefé, d) PN 986.16 Fluxo, e) PN 911.45 Fluxo, f) PN 920.15 Caiambé, g) PN 910.40 Caiambé, h) PN 911.30 Tefé, i) PN 993.65 Tefé	39
Figura 16 - Cerâmicas sítio São João: a) PN 804.2B Tefé, b) PN 116.6 Fluxo, c) PN 209.4 Caiambé	39
Figura 17 - Espectrômetro Varian 640-IR usado para obter dados FTIR das amostras cerâmicas.	43
Figura 18 - Análise de FTIR: (a) Partilha de Brometo de potássio (KBr) misturado com amostra em formato de disco; (b) posicionamento da pastilha em relação ao feixe IR; (c) Pré-visualização do Espectro FTIR.	43
Figura 19 – Equipamento de ED-XRF da Universidade de São Paulo e esquema de montagem dele (Adaptado do site amptek.com).	44

Figura 20 - Vistas externa e interna do difratômetro do laboratório de cristalografia (IFUSP)	46
Figura 21 – Vista externa do equipamento (DTG 60H) usado para análises térmicas.	47
Figura 22 - Microscópio eletrônico de varredura equipado com sistema de dispersão de energia, do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais da UFS.	48
Figura 23 - Análise de MEV/EDS: (a) Metalizador; (b) Porta amostra acoplado no MEV; (c) Amostras metalizadas em cima de moedas.	49
Figura 24 - Imagens obtidas por um microscópio óptico das pastas cerâmicas: a) PN 993.65 b) PN 991.20W c) PN 987.7 d) PN 804.2B e) PN 209.4.	52
Figura 25 - Imagens obtidas por MEV das pastas cerâmicas: a) PN 993.65 b) PN 987.7 c) PN 991.20W d) PN 804.2B e) PN 209.4.	55
Figura 26 - Fotomicrografia por MEV da pasta cerâmica PN 209.4. A imagem também mostra a distribuição de alumínio (imagem em verde) e silício (imagem em vermelho) na amostra, proporcional à fotomicrografia.	56
Figura 27 - Fotomicrografia de concha cedida por (ABREU et al. 2015).	57
Figura 28 - Fotomicrografia por raios X detectada por EDS da pasta PN 993.65. Esta imagem indica os pontos de análise elemental contidos na Tabela 4	57
Figura 29 - Fotomicrografia por raios X detectada por EDS da pasta PN 987.7. Esta imagem indica os pontos de análise elemental contidos na Tabela 5	58
Figura 30 - Fotomicrografia por raios X detectada por EDS da pasta PN 991.20W. Esta imagem indica os pontos de análise elemental contidos na Tabela 6	59
Figura 31 - Espectro de FTIR das pastas cerâmicas do Conjunto Vilas e São João no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1}	60
Figura 32 - Espectro de FTIR das pastas cerâmicas do Conjunto Vilas e São João no intervalo de 1600 a 400 cm^{-1}	67
Figura 33 - Gráficos de dispersão usado para análise de agrupamentos dos sítios Conjunto Vilas e São João: a) Manganês (Eixo Y), Zinco (Eixo X); b) Zinco (Eixo Y), Ferro (Eixo X); c) Estrôncio (Eixo Y), Alumínio (Eixo X); d) Zircônio (Eixo Y), Cálcio (Eixo X).	64
Figura 34 - Conjunto de espectros de DTA/TG das pastas cerâmicas do Conjunto Vilas e São João.	65
Figura 35 - Espectro de DTA/TG da pasta cerâmica do Conjunto Vilas PN 991.20W	66
Figura 36 - Conjunto de espectros XRD das pastas cerâmicas do Conjunto Vilas e São João. Os picos estão identificados como: Ilita (I), Caulinita (C), Quartzo (Q), Anatase (A), Rutilo (R), Dolomita (D), Hematita (H) Moscovita (M).	67
Figura 37 - Imagens obtidas por um microscópio óptico das pastas cerâmicas: a) PN 911.45 b) PN 987.7 c) PN 993.65 d) PN 804.2B.	70
Figura 38 - Espectro de FTIR da pigmentação das cerâmicas do Conjunto Vilas e São João.	71
Figura 39 - Conjunto de espectros XRD da pigmentação das cerâmicas do Conjunto Vilas e São João. Os picos estão identificados como: Ilita (I), Caulinita (C), Quartzo (Q), Anatase (A), Rutilo (R), Dolomita (D), Hematita (H) Muscovita (M).	72

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Cerâmicas provenientes do sítio arqueológico Conjunto Vilas.....	40
Tabela 2 - Cerâmicas provenientes do sítio arqueológico São João.....	41
Tabela 3 - Relação de cerâmicas e técnicas aplicadas.	51
Tabela 4 - Composição elementar por EDS da pasta PN 993.65.	58
Tabela 5 - Composição elementar por EDS da pasta PN 987.7	59
Tabela 6 - Composição elementar por EDS da pasta PN 991.20W	59
Tabela 7 – Elementos majoritários compatíveis com amostra laboratorial de argila. ..	63
Tabela 8 - Análise XRF de pastas cerâmicas dos sítios Conjunto Vilas e São João...	63
Tabela 9 - Fases cristalinas compatíveis com os espectros XRD dos sítios Conjunto Vilas e São João.....	68
Tabela 10 – Análise de XRF de pigmentos cerâmicos dos sítios Conjunto Vilas e São João. Os dados destacados referem-se a pigmentação vermelha, enquanto os dados sem destaque são da amostra de pigmentação branca.	69

1 Introdução

A Amazônia, nas últimas décadas, tem sido palco de descobertas arqueológicas importantes, que auxiliam possíveis explicações sobre antigas civilizações humanas no planeta Terra. Dentre as inúmeras ocorrências de sítios arqueológicos atualmente catalogados na Amazônia, destacam-se os sítios que apontam a presença de terra preta de índio (TPI), também conhecida como terra preta arqueológica (TPA) (GARCIA *et al.*, 2015).

De acordo com Lins (2015), terra preta de índio são manchas de solo escuras depositadas em cima dos solos originais com medidas de cerca de 350 hectares e 2 metros de profundidade. Estas terras contêm em sua composição elementar a presença de fósforo, cálcio, magnésio e manganês, o que justifica a fertilidade de plantas encontradas na região. Estudos demonstram que a origem da TPI é antropogênica (derivada de ação de natureza humana) e este tipo de solo comporta grandes agrupamentos de cerâmicas arqueológicas, o que corrobora a visão antrópica (PETERSEN *et al.*, 2001; NEVES, 2006, 2008). Muitos desses estudos foram realizados com o apoio do Projeto Amazônia Central (PAC), e indicaram novas formas de interação do homem com o ambiente tropical, sugestionando que as TPI foram, de fato, originadas por intervenção humana. De acordo com Costa *et al.* (2004) e com Garcia *et al.* (2015), as terras pretas podem ser modificações pedológicas, química e mineralógicas de solos pré-existentis causadas por seres humanos pré-históricos.

O primeiro modelo arqueológico que representa a posse da região Amazônica foi o de Betty Meggers, que afirma que os sítios arqueológicos são consequências de constantes reocupações por povos semissedentários. Essas são populações que preferem viver de forma constante em um lugar, mas por problemas ambientais, se faz necessário algumas migrações. Por consequência, estes povos não evoluem como sociedade organizada (MACHADO, 2005).

Neste palco de discussões, entram opiniões que divergem. De acordo com Machado (2005), as divergências destas discussões, sem dados comprobatórios concretos, levaram a elaboração do Projeto Amazônia Central.

Esse projeto estimulou vários pesquisadores do Museu Emílio Goeldi, localizado em Belém no estado do Pará, a investigar sobre antigas civilizações amazônicas, resultando em trabalhos mais completos e detalhados sobre os diferentes aspectos que envolvem a região, resolvendo algumas lacunas e gerando novas questões que podem ser respondidas com dados e análises mais recentes.

Hilbert foi um dos pesquisadores do Museu Paraense, realizando trabalhos de forma cuidadosa e organizada na região (HILBERT, 2009). Um dos trabalhos de Hilbert foi sobre a definição desta região em duas fases cronológicas e/ou espaciais, nomeadas, conforme os lagos estudados, em Caiambé e Tefé.

Posteriormente ao trabalho de Hilbert, alguns pesquisadores começaram a explorar a região dos lagos Caiambé e Tefé e analisar os diversos objetos arqueológicos encontrados neste trecho de região amazônica. Um destes pesquisadores é a arqueóloga Jaqueline da Silva Belletti, que efetuou análises e escavações no Conjunto Vilas (BELLETTI, 2015). Outro pesquisador é o arqueólogo Rafael de Almeida Lopes, que trabalhou no sítio São João, que fica a cerca de 35 km de distância do Conjunto Vilas. Os sítios arqueológicos estão localizados no município de Tefé, macrorregião do Médio Solimões. Em ambas as pesquisas arqueológicas, o objeto de estudo foram as cerâmicas amazônicas policromáticas das fases Tefé e Caiambé.

A arqueóloga Belletti encontrou na região do sítio Conjunto Vilas um contexto de interações sociais entre populações antigas e dois estilos de produções cerâmicas. A tecnologia Caiambé é predominante no sítio Conjunto Vilas; porém, os fragmentos cerâmicos encontrados com tecnologia Tefé sugerem a possibilidade de rede de trocas, troca de mulheres, festejos, ou rituais conjuntos. Belletti também encontrou um estilo híbrido, que pode ser observado a partir de cacos cerâmicos com mistura de tecnologias, que arqueologicamente recebe a denominação de “fluxo” de tecnologias Caiambé e Tefé (BELLETTI, 2015).

O arqueólogo Lopes também abordou a possibilidade de imitações, casamentos interétnicos ou outros processos sociais no sítio São João; porém, aponta as cerâmicas Tefé como produzidas dentro do sítio São João, as

Caiambé feitas fora do sítio e as fases híbridas podem vir de ambos os lugares. É um contexto inverso ao de Belleti, que afirma que a cerâmicas Tefé são feitas fora do sítio Conjunto Vilas (LOPES, 2018).

Para efetuar estudos detalhados dos artefatos encontrados, os arqueólogos procuram parcerias com outras áreas do conhecimento, como a Física, Química, Biologia, Museologia e Antropologia, de forma a aprofundar as análises em busca de novas evidências. Esta interdisciplinaridade das ciências, cujo foco é analisar através de caracterizações físico-químicas artefatos históricos ou de patrimônio cultural, chama-se Arqueometria, e atualmente é considerada uma área científica em expansão, principalmente no Brasil.

A arqueometria está constituída desde 1960, sendo aplicada como procedimento preciso para o entendimento de culturas ancestrais por todo o mundo. Os bens culturais podem refletir todo um grupo de dados sobre crenças, ideias e costumes, servindo como registro das condições sociopolítica e econômica das civilizações (ALVES *et al.*, 2014). O conjunto de ciências que formam a arqueometria permite auxiliar na reconstrução do passado. Por exemplo, na região Amazônica não se encontram facilmente registros escritos que retratam com detalhes a história dos povos antigos, servindo a arqueometria para traçar os detalhes dos contextos históricos, culturais e ambientais desses povos.

Neste trabalho serão usados dados obtidos de técnicas analíticas da área do conhecimento da química e física para a caracterização elementar e identificação de estruturas existentes em cerâmicas arqueológicas da região Amazônica. O material deste trabalho se constituiu de 9 fragmentos cerâmicos do sítio Conjunto Vilas e 3 fragmentos do sítio São João, do médio Solimões, AM. Foram priorizadas caracterizações de cerâmicas com pigmentações vermelhas e brancas, analisando-se também o engobe e pasta argilosa, de forma a verificar diferenças e semelhanças entre esses materiais e relações entre as fases Caiambé e Tefé nos respectivos sítios. Os dois sítios contêm cerâmicas das fases Tefé e Caiambé, sendo que o do Conjunto Vilas possui um fragmento da fase Pocó. Mais detalhes sobre essas cerâmicas e respectivas fases serão apresentados no próximo capítulo.

Estudos empregando técnicas como espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF), difração de raios X (XRD), análises térmicas (DTA/TG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com dispersão de energia de raios X (EDS) podem auxiliar na ampliação do conhecimento sobre os constituintes e os processos de produção desses artefatos arqueológicos.

Vários relatos da literatura apresentam estudos sobre as cerâmicas da região Amazônica, empregando as técnicas usadas neste trabalho, ou parte delas (COSTA *et al.*, 2004; COSTA *et al.*, 2009; DE MENEZES *et al.*, 2013; MUNITA E CARVALHO, 2015). Os dados desses estudos anteriores foram usados como parâmetros para comparação com os resultados apresentados nesta dissertação.

O objetivo deste trabalho foi realizar um estudo arqueométrico de fragmentos cerâmicos dos Sítios Conjunto Vilas e São João, localizados no Amazonas (AM), buscando-se indicar a fonte de matéria-prima e as técnicas empregadas na produção de artefatos cerâmicos arqueológicos encontrados nesses sítios. Para alcançar este objetivo foram empregadas técnicas de microscopia e espectroscopia nas análises dos fragmentos. Sobre a caracterização das cerâmicas, este estudo buscou investigar:

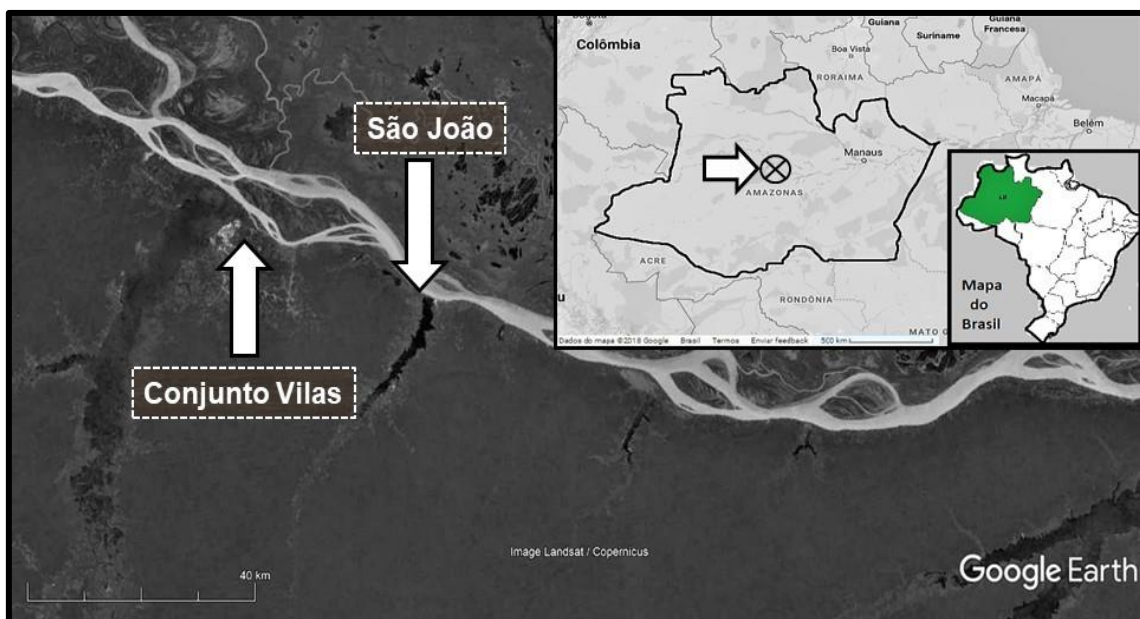
- o método de produção;
- as composições químicas e formações cristalinas;
- a temperatura e atmosfera de queima;
- as pigmentações e características elementares;
- a presença de antiplásticos na composição.

1.1 Região Geográfica de Estudo

As cerâmicas analisadas neste trabalho foram extraídas no estado do Amazonas no município de Tefé em uma região que também é chamado de macrorregião do Médio Solimões (Coordenadas UTM 20M 0313990 9628446 / 20M 0341007 9611394) (BELLETTI, 2015; LOPES, 2018). Na **Figura 1**, nota-se

a curta distância entre os sítios, que é de especificamente 35 km. Portanto, existe uma grande probabilidade de que os grupos produtores dessas cerâmicas, tenham utilizado a mesma fonte de matéria prima. Essa possibilidade será discutida com mais ênfase na análise dos resultados.

Figura 1 - Localização do Sítio Conjunto Vilas e Sítio São João. Fonte: Google Earth (acesso em 29/03/2018).



São 12 fragmentos cerâmicos analisados neste trabalho e dentre eles há divisão de fases como Caiambé, Tefé e Pocó. Segundo Peter Paul Hilbert, Caiambé tem como antiplástico o cauixi e engobe vermelho com incisão (desenho feito com instrumento cortante) e pintura. Também é característico desta fase motivos com linhas alongadas em forma de **S**, zig-zag e escalonadas bloqueando espirais. O mesmo autor também afirma que a fase Tefé se destaca por ter uma técnica mais elaborada de produção, usando o caraipé como antiplástico. É característico desta fase tipos decorativos como o exciso, o acanalado e o modelado (BELLETTI, 2015).

As cerâmicas identificadas como “Pocó” são provenientes da fase Açutuba. Seus fragmentos evidenciam o uso de antiplástico cauixi com motivos poligonais e policromia nas pinturas. As cerâmicas desta fase têm como peculiaridade serem leves e porosas (LEME E NEVES, 2011). É de fundamental

importância ter conhecimento da história e de análises anteriores dos fragmentos cerâmicos, principalmente porque isso fornece um rumo para definir futuros objetivos de análises com as técnicas de caracterização, como por exemplo a possibilidade de comprovação dos antiplásticos, identificação e comparação das fontes argilosas e quanto a técnicas de manufatura.

Nos próximos tópicos serão abordados os conceitos principais referentes às técnicas experimentais utilizadas para realizar a caracterização das cerâmicas investigadas neste trabalho.

2 Fundamentação

Neste capítulo iremos discutir sobre cerâmicas e a importância delas para a arqueologia. Também serão apresentados detalhes sobre as técnicas usadas na confecção das cerâmicas pelos antigos oleiros (produtores cerâmicos). Posteriormente iremos apresentar informações sobre os sítios arqueológicos e suas cerâmicas disponibilizadas para estudo. Finalmente vamos discutir sobre as técnicas de caracterização e espectroscopia usadas nas análises das pastas cerâmicas e de suas pigmentações.

2.1 Cerâmicas Arqueológicas

Os sedimentos provenientes de rochas originam a componente argila, que é, uma das principais matérias primas para confecção de cerâmicas. Logo, argilas são constituídas por alumínio e silicatos. Os elementos majoritários presentes em argila com proporções maiores que 10% são Al_2O_3 e SiO_2 . Além destes componentes, pode-se encontrar elementos minoritários na ordem de 0,1 a 5%, que são óxidos de Na, Mg, K, Ca, Ti e Fe, podendo variar suas concentrações na matriz cerâmica (MUNITA E CARVALHO, 2015).

As cerâmicas são artefatos importantes para a arqueologia, devido a durabilidade delas. Essa característica provém da resistência desse tipo de material a vários processos da natureza ao longo do tempo. É conveniente para os arqueólogos o uso de cerâmicas como fonte de informações, que revelam fatos históricos e podem ser usadas como fonte indicativa de outros artefatos com carga de informações mais relevantes. Um exemplo disso ocorreu nos arredores do mar da Galileia, noticiado no dia 07 de agosto de 2017 no site da Agência de notícias EFE (MARROQUÍN, 2017), onde arqueólogos israelenses encontraram fragmentos cerâmicos e depois de continuar a escavação, descobriram moedas e paredes que são de uma antiga cidade romana. Depois de investigações históricas, foi pressuposto por esses profissionais que aquele era o local onde Jesus Cristo teria multiplicado os pães e peixes.

Os ceramistas antigamente produziam as pastas através de vários processos, começando pela coleta da matéria prima em fontes de argila para posteriormente usar os componentes necessários formando uma pasta argilosa. No tratamento da pasta, certos materiais podem ser adicionados ou retirados, e isso depende da finalidade da cerâmica, ou seja, a matéria prima tirada de uma mesma fonte pode resultar em vários tipos de cerâmicas. Em determinadas fontes de argila pode haver contaminação da pasta a ser coletada por outros materiais, sendo necessária uma purificação da cerâmica. A presença de matérias orgânicas grossas e de componentes grossos sem plasticidade pode ocasionar falhas graves no processo de confecção de cerâmicas. Essa alteração pode resultar em diferença na textura, composição química e mineralógica das pastas cerâmicas. Nem todos os oleiros efetuam a preparação prévia da pasta, pois nem todas as argilas precisam ser modificadas (SANTACREU, 2014).

Na produção da pasta cerâmica se faz necessário a adição de temperos, assegurando uma pasta mais firme e resistente e diminuindo a necessidade de água para hidratação. A estequiometria usada na produção cerâmica varia de grupos ceramistas e de oleiros, não se tendo uma receita específica na utilização de temperos (SANTACREU, 2014). Muitos povos utilizam antiplásticos como tempero, e no caso das cerâmicas encontradas na região amazônica o mais usado é o cauixi e o caraipé (**Figuras 2 e 3**), junto com restos de cerâmicas e areia.

Figura 2 - Espongiário usado como o antiplástico chamado de cauixi (Material cedido pela Arqueóloga Angislaine Freitas Costa).



O cauixí ilustrado na **Figura 2**, é uma espécie de esponja que vive em rios, bastante encontradas em galhos e troncos de árvores e em sedimentos de rios. A estrutura deste espongiário é de SiO_2 amorfo e sua função na cerâmica é de melhorar a plasticidade da pasta. Outro antiplástico que contém SiO_2 amorfo é o caraipé, **Figura 3**, identificado como uma casca de árvore e, justamente por isso, antes de ser adicionado a cerâmica é necessário queimar, para que fique somente a base siliciosa do material. Caso não se faça essa queima do caraipé, a presença dele na pasta afetará a durabilidade da peça cerâmica (COSTA *et al.*, 2009).

Figura 3 - Casca de árvore muito utilizada como o antiplástico chamado de caraipé (Material cedido pela Arqueóloga Angislaine Freitas Costa).



A adição de água é importante para que se torne viável a moldagem da pasta cerâmica, e no término deste processo é necessário colocar o produto final em um lugar onde ocorra a evaporação lenta, graduada e uniforme dessa água, caso contrário a cerâmica pode passar por estresse pela diferença de tempo de secagem de suas partes. Após a secagem natural, é feito tratamento, onde é adicionado à superfície da peça o engobe (solução de argila aquosa). Posteriormente, este é um momento oportuno em que muito grupos adicionam decorações e, de certa forma, essas modificações alteram o processo de queima (SANTACREU, 2014). Finalmente é efetuado o processo de queima da cerâmica, que é considerado pelos oleiros como o processo mais importante, pois durante a queima é que ocorre mudanças físico químicas do material, alterando a composição da pasta. Neste processo, novos minerais podem ser formados ou alguns presentes podem ser decompostos. As técnicas de queima variam entre grupos ceramistas, não se tendo uma receita definida, havendo variáveis como ponto de disparo, temperatura de queima, atmosfera de queima e duração da queima (SANTACREU, 2014).

É de fundamental importância entender o processo de preparo das cerâmicas para compreender a tecnologia usada por diferentes grupos

ceramistas. Os fragmentos cerâmicos coletados na Amazônia são extraídos de uma região onde há predominância de terra preta. Estes artefatos intrigam os arqueólogos, sendo centro de vários debates sobre a história de povos amazônicos. As cerâmicas carregam informações sobre tradições de povos antigos e, de certa forma, evidenciam possibilidades de eventos e dos costumes em ocorrências no passado.

2.2 Microscopia Óptica

O microscópio óptico é um equipamento que suporta em sua estrutura várias lentes, cujo objetivo é gerar uma imagem virtual de uma estrutura muito pequena e torná-la visível ao olho humano. Os microscópios ópticos geralmente são compostos por três lentes, sendo uma condensadora, uma objetiva (nome designado à lente que se localiza próxima ao objeto) e a terceira ocular.

A lente objetiva é encarregada por criar uma aparência intermediária e aumentada do objeto observado, já a lente ocular faz a ampliação da imagem proveniente da lente objetiva, acarretando uma imagem virtual e invertida. O papel da lente condensadora é receber a luz proveniente da lâmpada e enviar para o alvo a ser analisado como uma luz em formato de cone, e logo após essa luz passará pela lente objetiva, chegando enfim à lente ocular. Falando de microscópio, temos de atentar a dois pontos importantes que são a ampliação e a resolução. No dicionário Michaelis (2018) o significado de ampliar é reproduzir ou obter em escala ou formato maior, enquanto a resolução é um indicativo da qualidade da imagem. Podemos obter o grau de ampliação efetuando a multiplicação das ampliações de cada lente, porém nos microscópios mais modernos esta medida aparece automaticamente.

A microscopia óptica contribui na identificação de matéria cristalina e amorfa de forma quantitativa e qualitativa. Diversas vezes este método analítico entrega informações tão detalhadas que acaba por ser um caminho para uma identificação precisa do mineral. Manifestações químicas e físicas que ocorrem, como crescimento, deformações, entre outras reações, ocasionam uma

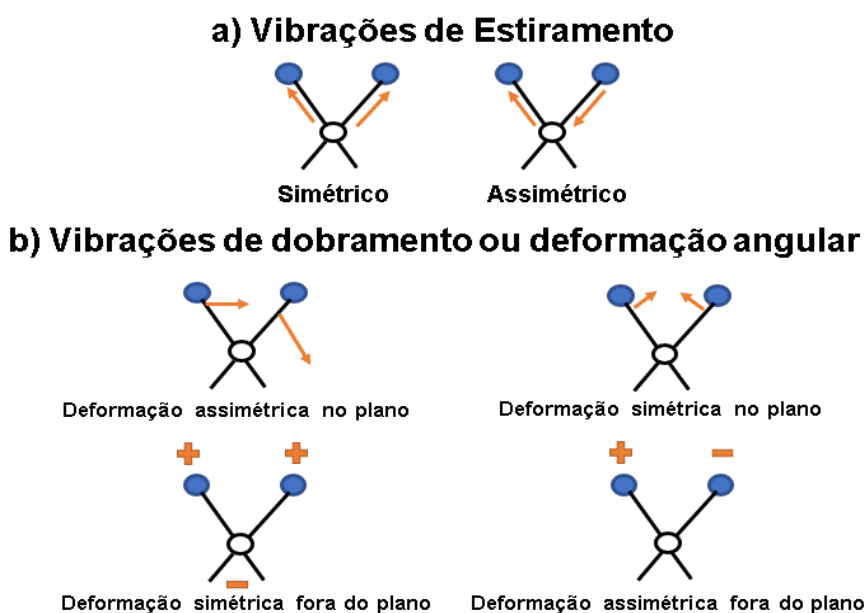
modificação mineral dos artefatos, contribuindo com a elucidação da trajetória geológica da peça investigada (KLEIN E DUTROW, 2009).

A microscopia óptica é um tipo de análise importante para arqueometria, pois fornece muitas informações sobre cerâmicas arqueológicas, como distribuição de pigmentos e estimativa aproximada da composição mineralógica delas. Para analisar uma cerâmica com microscopia óptica é necessário efetuar cortes estratigráficos no fragmento. Dessa forma, pode-se observar de forma detalhada cada parte da cerâmica. Esse corte é feito de forma a ocasionar o mínimo de interferência possível na peça.

2.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

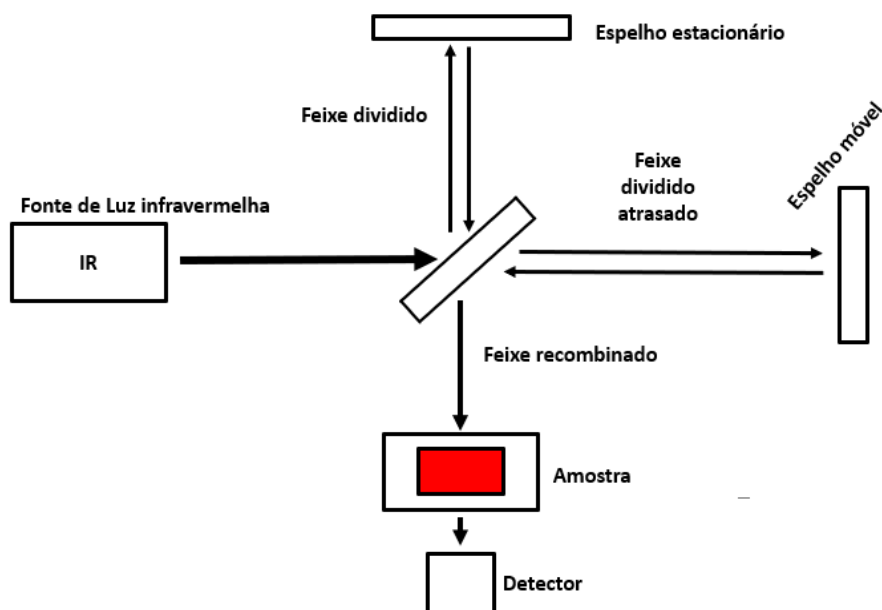
A espectroscopia no infravermelho está relacionada a diversas variações de energia vibracional e rotacional dos átomos de uma molécula. Isto ocorre porque os componentes atômicos de uma molécula não são fixos, de forma que oscilam constantemente como decorrência de diferentes tipos de vibrações e rotações das ligações internas da molécula. As ligações atômicas devem sofrer uma variação no momento de dipolo durante seu movimento rotacional ou vibracional e somente deste modo o campo elétrico alternado da radiação incidente no infravermelho pode interagir com as moléculas, causando variações na amplitude dos seus movimentos, fazendo com que fique excitada, ou seja, em um estado superior de energia (HOLLER *et al.*, 2009). A **Figura 4** exemplifica movimentos simétricos e assimétricos conhecidos de moléculas triatômicas.

Figura 4 - Tipos de vibrações moleculares (Adaptado de HOLLER *et al.*, 2009).



Esses movimentos ou vibrações são detectadas por um interferômetro. No caso do equipamento empregado para as análises nas amostras deste trabalho, usa o esquema físico do interferômetro de Michelson, adaptado para FTIR, como mostra a **Figura 5**. O interferômetro de Michelson divide um feixe de luz em dois e, em seguida, faz a recombinação, resultando na interferência. A divisão do feixe pode ser concretizada a partir de uma lâmina espessa de material transparente e a recombinação poder ser obtida através de dois espelhos alinhados. O resultado da recombinação gera “franjas de interferência”, que são zonas claras e escuras que podem ser processadas e mostradas graficamente por um microcomputador (CATELLI E VICENZI, 2004). No decorrer do processamento computacional é adicionado Transformada de Fourier, convertendo o espectro e separando as frequências de absorções individuais no espectro de infravermelho (HOLLER *et al.*, 2009).

Figura 5 – Representação esquemática do interferômetro de Michelson adaptado para FTIR (Adaptado de HOLLER *et al.*, 2009).



2.4 Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF)

Os raios X podem surgir por meio da interação de um feixe incidente de elétrons com a matéria. Para uso em análises espectroscópicas, a produção desta radiação ocorre em um tubo de vidro ou metal evacuado e vedado. No interior do tubo se encontra o cátodo, que é uma capa focalizadora, e o ânodo projetado com uma barra espessa tendo em sua estrutura uma placa metálica de um elemento com número atômico alto.

Ao energizar o tubo do XRF, a placa focalizadora cria uma nuvem termiônica através dos seus filamentos internos, e como há diferença de potencial entre os polos do tubo (cátodo e ânodo), ocorre um disparo de um feixe de elétrons, chamado de raios catódicos, indo em direção ao alvo. Durante a incidência do feixe de elétrons no alvo metálico, dentre alguns fenômenos, observa-se a produção tanto de radiação térmica (98-99%) quando de radiação na faixa dos raios X (1-2%) (BROUWER, 2010). Tal fato torna o presente método conhecido por ser de baixo rendimento na produção de raios X, já que produz

mais calor do que raios X, sendo necessário que o alvo, além de ter um alto número atômico, também tenha um valor elevado de ponto de fusão.

Os equipamentos com tudo de raios X possuem um sistema de dissipação de calor, que é importante para retirar energia térmica do tubo, por meio de diversas técnicas de refrigeração. Isso se faz necessário porque os elétrons perdem energia de modo gradual nas colisões com o alvo, gerando com isso muito calor, sendo necessária a utilização de alvo composto de material com elevado ponto de fusão, como o tungstênio ou molibdênio (OKUNO E YOSHIMURA, 2016). Em um tudo de raios X inserido em um equipamento de fluorescência de raios X por dispersão de energia com baixa potência, onde o consumo é na ordem de microampères, não se faz necessário a adição de um sistema complexo de dissipação de energia térmica, porque a parte metálica do equipamento exerce a função de arrefecimento do tubo.

Na interação dos raios X com a amostra, que é o processo de absorção da energia dos raios X na matéria, elétrons são deslocados das camadas mais internas, como mostra na Figura 6. Para ocorrer os deslocamentos desses elétrons, é necessário que a energia dos fótons de raios X seja maior que a energia de ligação entre o núcleo e os elétrons do átomo. A energia necessária pode ser calculada usando o exemplo de um átomo hidrogenóide (átomo ionizados que contém em sua eletrosfera apenas um elétron) e aproveitando a teoria de Bohr-Moseley:

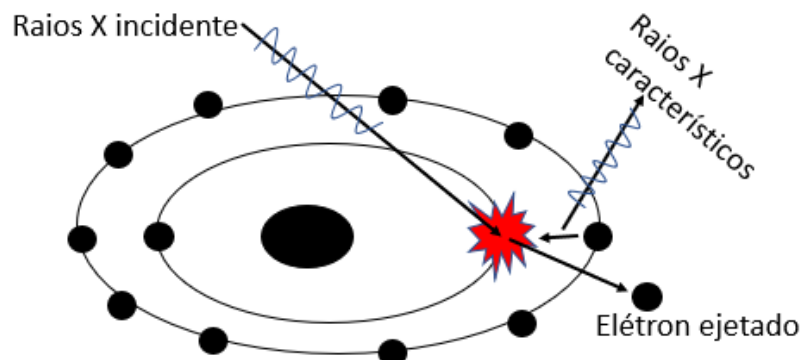
$$E = hf \simeq \frac{C * Z_n^2}{n^2} \simeq \frac{C(Z - a)^2}{n^2} (eV) \quad (1)$$

onde **h** é a constante de Plank, **f** é a frequência, **C** é uma constante com valor próximo da constante de Rydberg, **Z** é o número atômico, **a** é a constante de Moseley e **n** é o número da camada atômica (EISBERG; RESNICK, 1979).

Um elétron que foi ejetado deve ser substituído, sendo altamente provável que a lacuna seja preenchida por elétron da próxima camada mais externa. Este processo cria vacância que é preenchida a partir da próxima camada e assim por diante. Como mostra a **equação 1**, $f \propto Z^2$; logo, obtendo-se a raiz da frequência da radiação liberada pelo salto quântico dos elétrons do átomo para

retornar ao estado fundamental, proporcionalmente consegue-se saber o número atômico do material.

Figura 6 – Esquema de excitação, desexcitação do átomo e produção de raios X característicos.

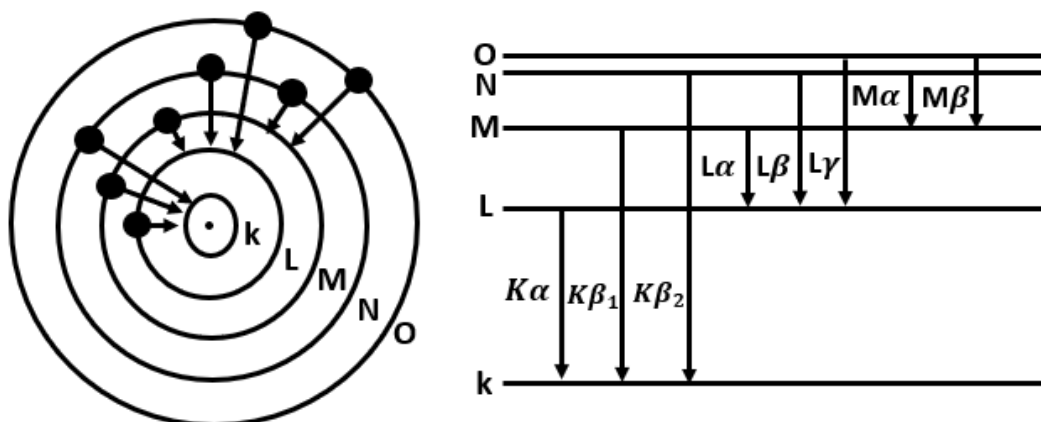


Elétrons que decaem para camadas eletrônicas internas transitam de níveis de alta para baixa energia e, como resultado, emitem energia na forma de raios X característicos. A energia emitida por essas transições é característica para cada átomo e pode ser calculada a partir das diferenças de energias.

$$E_x = E_{ni} - E_{nf} \quad (2)$$

onde a energia dos raios X característicos emitidos pela amostra (E_x) é igual a diferença entre as energias inicial (E_{ni}) e final (E_{nf}) dos elétrons que se deslocaram entre as camadas eletrônicas.

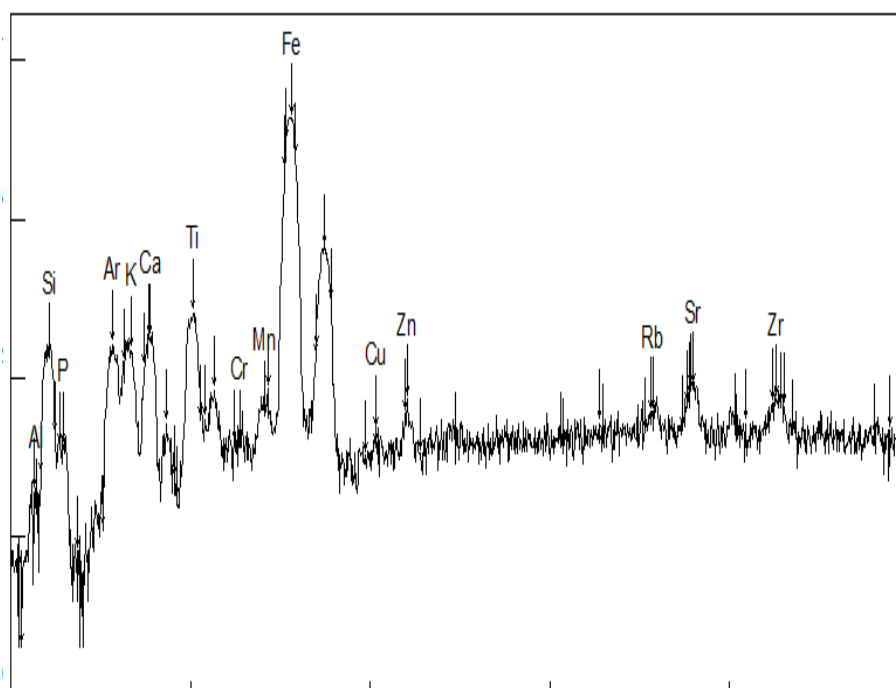
Figura 7 – Representação das transições eletrônicas envolvidas na emissão de raios X (Adaptado de HOLLER *et al.*, 2009).



Os raios X na Figura 7 são nomeados por α , β , γ . Como exemplo, um raio X que é produzido a partir de uma transição de um elétron da camada L para a camada K é representado por $K\alpha$. O raio X obtido pela transição do elétron da camada M para a camada K é representado por $K\beta$ e assim sucessivamente. Sobre as transições, é válido ainda ressaltar que elas devem obedecer às regras de seleção para a variação dos números quânticos em que se encontra a vacância, são elas: $\Delta n \geq 1$; $\Delta l = \pm 1$; $\Delta j = 0, \pm 1$ (EISBERG; RESNICK, 1979).

As famílias de linhas espectrais desses raios são classificadas como espectros K, L ou M conforme os padrões nos quais os elétrons mais externos se deslocam para os estados de energias mais baixas. Estes raios X característicos gerados são conhecidos como raios X secundários e o fenômeno de emissão é chamado de fluorescência de raios X (KLEIN E DUTROW, 2009). A Figura 8 mostra exemplo de um espectro de raios X obtido através de análises de uma amostra cerâmica estudada neste trabalho.

Figura 8 – Espectro XRF com representação do processo de absorção e emissão de raios X.



A fluorescência de raios X pode ser analisada por dispersão de energia (ED-XRF) ou por dispersão por comprimento de onda (WD-XRF). O primeiro tipo tem a vantagem de ter uma menor complexibilidade instrumental, pois não necessita do uso de cristal difrator, tendo a amostra orientação sincronizada com o detector sem rotação (NASCIMENTO FILHO, 1999).

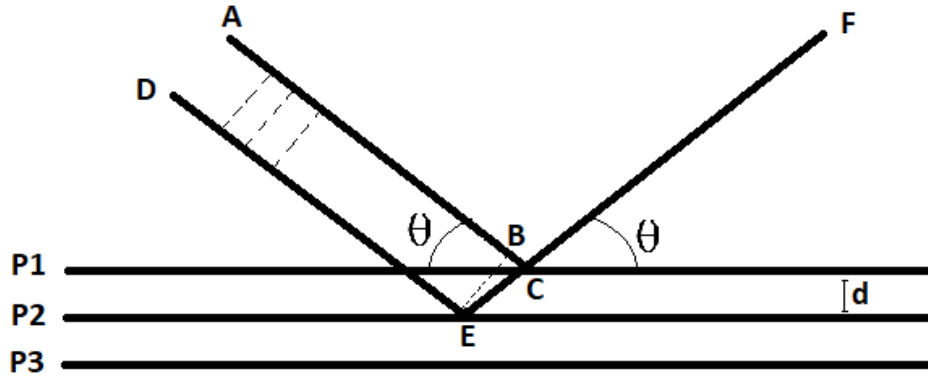
A técnica de XRF possibilita análises qualitativas e quantitativa da amostra. Através de reconhecimento de todas as linhas espectrais características, identifica-se cada elemento responsável pelos picos no gráfico. É possível fazer análise quantitativa de elementos majoritários e minoritários com XRF, desde que se tenha uma amostra padrão com a mesma configuração elementar e com quantidades conhecidas. A argila padrão do Laboratório de Arqueometria da USP é compatível com os elementos majoritários da argila que compõem as cerâmicas arqueológicas, logo os dados obtidos dos elementos minoritários não puderam ser quantificados com esta técnica espectroscópica.

2.5 Difratometria de Raios X (XRD)

Quando os raios X incidem sobre o plano cristalino com determinado ângulo de incidência, ocorre um fenômeno de difração ocasionado pela interação entre a radiação e a matéria. A resposta desta interação permite estudos sobre redes cristalinas, determinando a estrutura atômica e seus parâmetros de rede.

Para entender melhor o fenômeno da difração, de forma hipotética, considera-se as linhas **P1**, **P2** e **P3**, que limitam os planos atômicos, com espaçamento **d** entre os planos, de forma paralela a face do cristal e perpendicular ao plano, conforme mostra a **Figura 9**. Nessa figura, os raios X incidentes AB e DE, com comprimento de onda λ nos planos, são refletidos na direção CF. Para a onda refletida E, ocorre o reforço da onda refletida em F (interferência construtiva ou criação de fótons), ocasionando diferenças de fase, provocando uma alteração na amplitude da onda. Este será o caso se a diferença do caminho for um número inteiro de comprimentos de onda (KLUG E ALEXANDER, 1974).

Figura 9 - Representação da geometria de Bragg (adaptado de Klug e Alexander, 1974).



A ordem de difração n equivale aos números de comprimento de onda na diferença de percurso entre os raios espalhados por planos próximos, ou seja, n são várias ordens de reflexão que ocorrem nos valores precisos de ângulo θ , os quais satisfazem a equação de Bragg. Em outros ângulos, não há feixe refletido devido a interferência. Sabemos que, por trigonometria,

$$EC - BC = n\lambda \quad (3)$$

E que,

$$EC = \frac{d}{\sin\theta} \quad (4)$$

Logo,

$$BC = EC \cos 2\theta = \frac{d}{\sin\theta} \cos 2\theta \quad (5)$$

Substituindo as equações 4 e 5 na equação 3,

$$\frac{d}{\sin\theta} (1 - \cos 2\theta) = \frac{d}{\sin\theta} 2 \sin^2 \theta = n\lambda \quad (6)$$

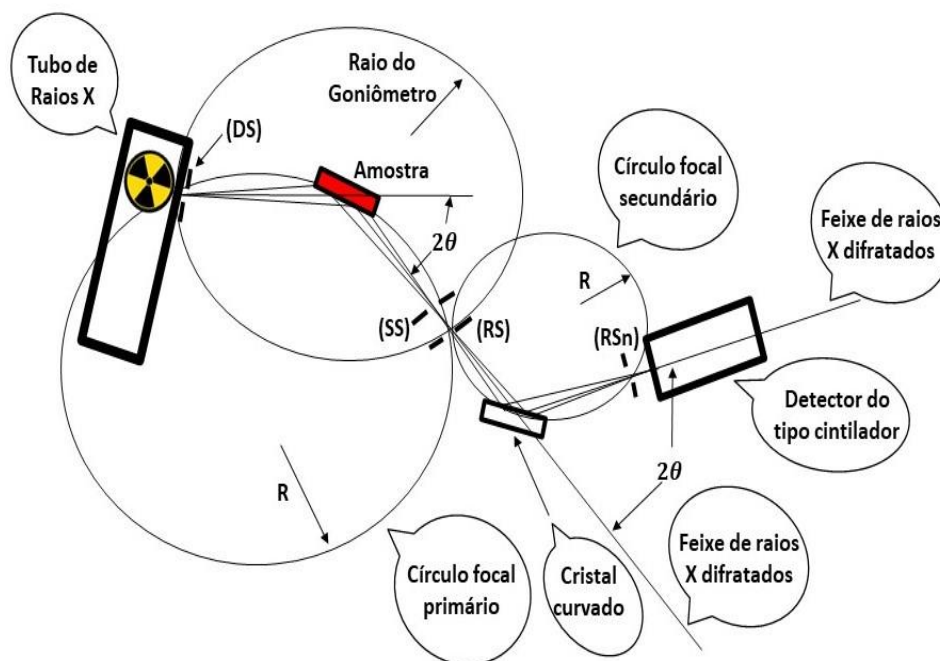
Resultando na equação de Bragg ou Lei de Bragg,

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (7)$$

A lei de Bragg ajuda a explicar efeitos de difração através da interação entre radiação com a matéria. O ângulo θ é o ângulo entre o vetor de onda e o plano cristalino que também é chamado de ângulo de Bragg. Em ângulos que não satisfazem a equação acima não há feixe de reflexão nas direções CF devido a interferências destrutivas (KLUG E ALEXANDER, 1974).

O equipamento de XRD opera sob o princípio da difração dupla (**Figura 10**), que é fornecida pelos raios X difratados da amostra. Os raios X emitidos pelo tubo do equipamento passam pela fenda de divergência do goniômetro (DS) e incidem sobre a amostra que está em rotação sobre seu próprio eixo, ocorrendo o fenômeno de difração. Logo, os raios X passam pela fenda de dispersão do goniômetro (SS) e depois pela fenda de recepção do goniômetro, incidindo diretamente em um cristal curvado. Finalmente o feixe passa por uma fenda de recepção do monocromador (RSn) para depois chegar ao detector do equipamento. Percebe-se que o círculo focal primário se encontra no mesmo plano que o círculo focal secundário, onde os raios X passa pelos três pontos do receptor do goniômetro (DS, SS, RS).

Figura 10 - Esquema do princípio de operação de um equipamento de XRD (Adaptado do manual Rigako).

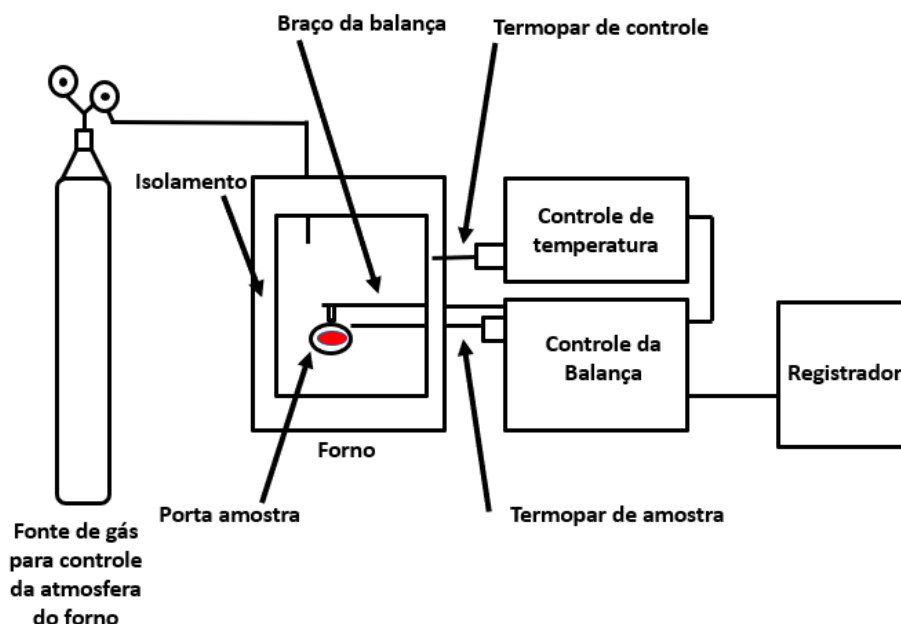


2.6 Análise Térmica Diferencial / Termogravimétrica (DTA/TG)

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica que monitora, de forma contínua, a alteração da quantidade de massa da amostra em função da temperatura programada à qual ela é submetida. A amostra fica em uma atmosfera inerte ou oxidante controlada, onde geralmente é usado o gás nitrogênio (inerte) ou oxigênio (oxidante). A alteração da massa é registrada quando ocorre uma deflexão do braço da balança, ocasionada pela variação de temperatura do forno e consequentemente da amostra, que pode reagir com eventos térmicos possibilitando perda ou ganho de massa (HOLLER *et al.*, 2009; DENARI E CAVALHEIRO, 2012).

O equipamento de análise termogravimétrica, cujo esquema é apresentado na **Figura 11**, é constituído basicamente de termopar, balança, forno equipado com sistema controlador de troca de gases e um registrador (computador).

Figura 11 - Esquema de equipamento destinado a análises termogravimétricas (TG)
(Adaptado de DENARI E CAVALHEIRO, 2012).



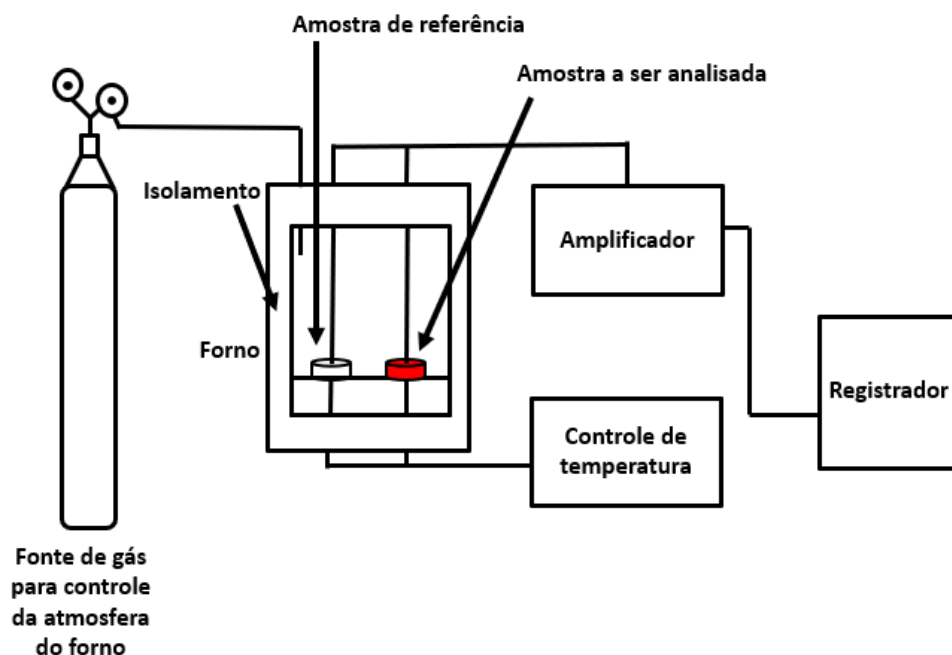
No estudo de cerâmicas, além do monitoramento da perda de massa, também é importante identificar as temperaturas de decomposição de compostos orgânicos, transições de fase, pontos de fusão, ebulição, pontos de cristalização e estabilidade térmica. Para isso podemos acrescentar a análise térmica diferencial (DTA).

A técnica de DTA, como mostra na **Figura 12**, consiste na medição da diferença de temperatura entre a amostra a ser analisada, amostra de referência inerte e a temperatura do forno. A variação de temperatura (ΔT) é aplicada de forma com que a temperatura da amostra seja aumentada linearmente em função do tempo:

$$\Delta T = T_{amostra} - T_{referência} \quad (8)$$

O acompanhamento feito pelo registrador que gera o termograma diferencial advém da diferença de temperatura das amostras.

Figura 12 - Esquema de equipamento destinado à análise térmica diferencial (DTA)
(Adaptado de DENARI E CAVALHEIRO, 2012).

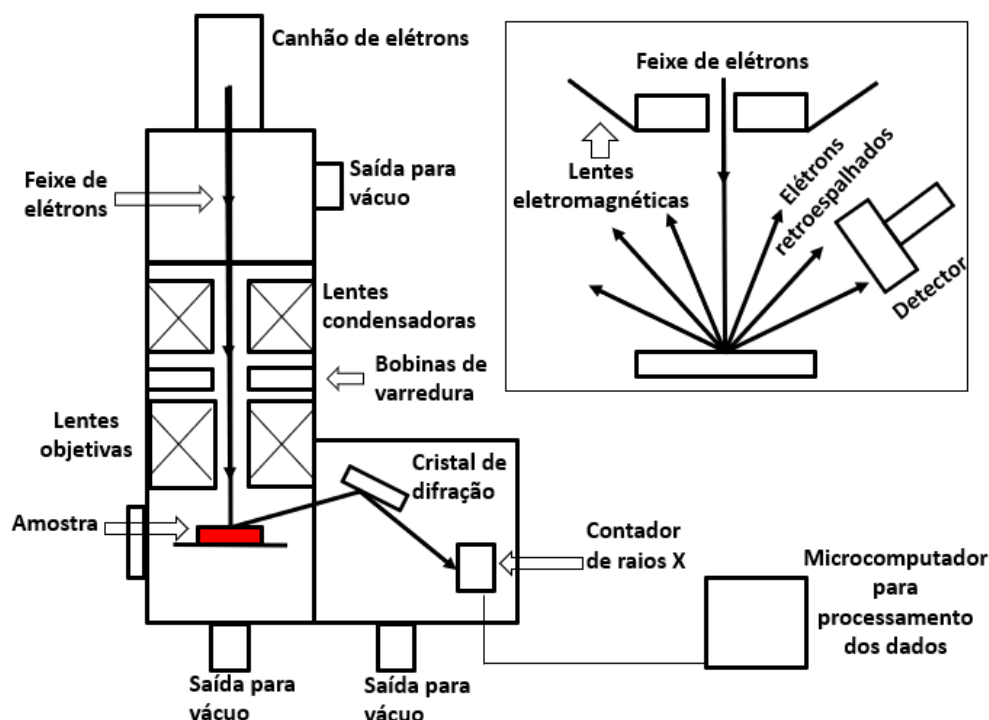


Nos equipamentos mais modernos, as análises de DTA e TG são obtidas através de um único aparelho que abrange estes dois instrumentos combinados. Efetuar estas medidas de forma combinada elimina efeitos indesejáveis como mudanças no tamanho da amostra, homogeneidade e geometria.

2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Técnicas como microscopia óptica fornecem muitas informações das cerâmicas arqueológicas, porém apresentam um limite de ampliação, e, às vezes, é necessário para uma identificação mais precisa o uso de dados possibilitados pela interação de feixe de elétrons de alta energia com a amostra, dados esses obtidos por microscópio eletrônico de varredura. A **Figura 13** apresenta um desenho esquemático de um microscópio eletrônico de varredura com detector de raios X para análise elementar ponto a ponto na amostra.

Figura 13 - Desenho esquemático de um microscópio eletrônico de varredura (Adaptado de KLEIN E DUTROW, 2009).

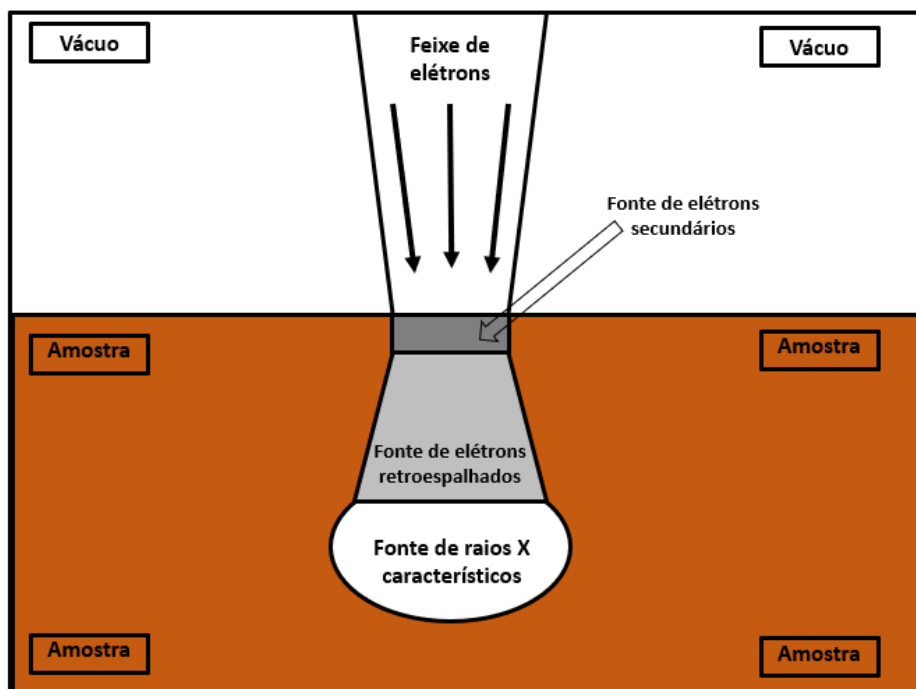


O princípio de funcionamento de um equipamento de microscópio de varredura eletrônica (**Figura 13**), vem da aceleração dos elétrons ocasionada por uma alta diferença de potencial, fazendo com que os elétrons tenham energia suficiente para várias interações com a amostra. O feixe é produzido através de uma nuvem termiônica gerada por um filamento (em geral tungstênio), localizado no canhão de elétrons, que também é exposta a uma diferença de potencial só que de menor intensidade. Após serem acelerados, os elétrons passam por lentes condensadoras que servem para alinhar o feixe em direção à lente objetiva, que por sua vez faz a variação da distância focal (eixo Z). O feixe de elétrons passa pela amostra varrendo em coordenadas X e Y, controlado pelas bobinas de varredura. Os dados das três coordenadas são enviados para um computador possibilitando a visualização esquemática da amostra ampliada (MALISKA, 2004).

Como mostra a **Figura 14**, os sinais gerados quando o feixe de elétrons interage com a amostra são basicamente decorrentes dos elétrons retroespalhados, secundários e da emissão de raios X. Isto ocorre por causa das interações elásticas e inelásticas que os elétrons sofrem. Muitos dos

equipamentos de MEV possuem um sistema de dispersão de energia (EDS), que possibilita, de maneira qualitativa, a detecção dos raios X característicos produzidos pela interação do feixe de elétrons. Esses raios X geram informação química pontual sobre a amostra. Isso possibilita complementar informações obtidas quanto aos minerais não identificados por outras técnicas analíticas (HOLLER *et al.*, 2009; KLEIN E DUTROW, 2009).

Figura 14 - Esquema que representa o volume de interação dos elétrons com a amostra (Adaptado de HOLLER *et al.*, 2009).



3 Metodologia

Neste capítulo serão apresentadas as cerâmicas estudadas, com as respectivas classificações feitas pelos arqueólogos, junto com a metodologia de preparo das amostras e as condições de armazenamento. Também serão apresentados os equipamentos de análise, junto com informações técnicas de funcionamento e modos de operação deles.

3.1 Preparação das Amostras

Os fragmentos cerâmicos investigados neste trabalho estão ilustradas nas **Figuras 15 e 16**. Eles foram coletados nos sítios arqueológicos Conjunto Vilas e São João, localizados no estado do Amazonas, mais especificamente na cidade de Tefé, a margem do rio Tefé e do lago Caiambé. Os fragmentos cerâmicos foram fornecidos por arqueólogos participantes do Instituto de Desenvolvimento Sustentável Mamirauá (IDSM), através de um convênio entre a Universidade Federal de Sergipe e o IDSM. Esses fragmentos são identificados pelos arqueólogos com Números de Proveniência (PN), e esta identificação foi utilizada também neste trabalho buscando facilitar estudos posteriores sobre eles. A denominação “Fluxo” indica cerâmicas que foram produzidas com mistura de tecnologias, conforme informado anteriormente.

Figura 15 - Fragmentos cerâmicos do sítio Conjunto Vilas: a) PN 987.7 Caiambé, b) PN 991.20W Pocó, c) PN 987.9 Tefé, d) PN 986.16 Fluxo, e) PN 911.45 Fluxo, f) PN 920.15 Caiambé, g) PN 910.40 Caiambé, h) PN 911.30 Tefé, i) PN 993.65 Tefé

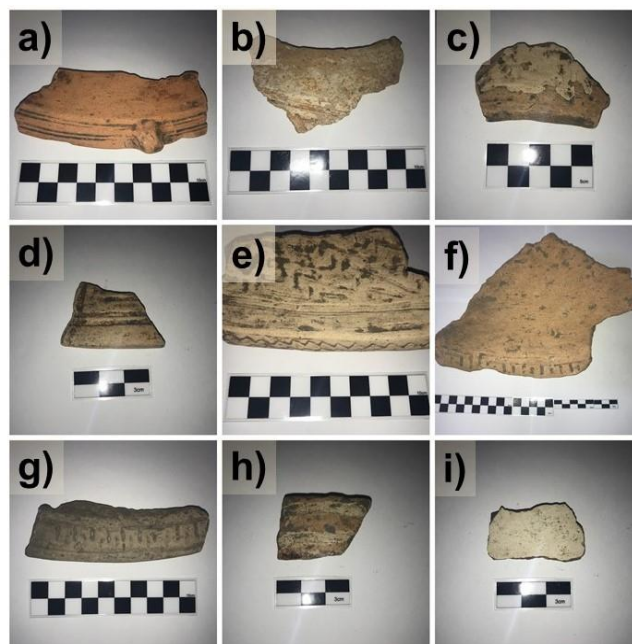
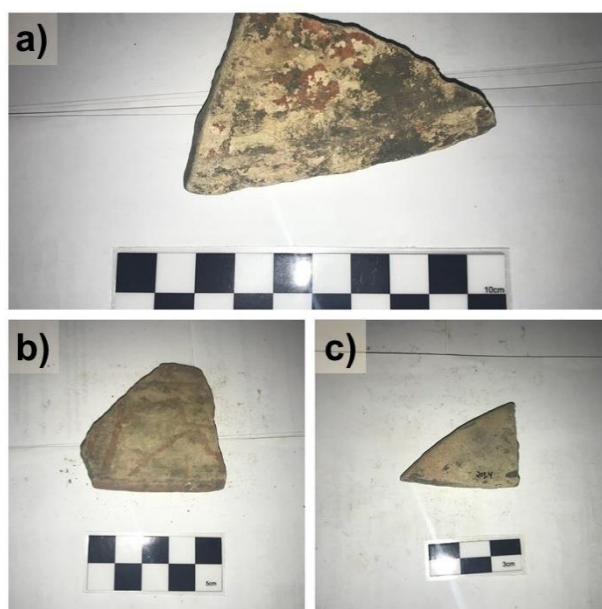


Figura 16 - Cerâmicas sítio São João: a) PN 804.2B Tefé, b) PN 116.6 Fluxo, c) PN 209.4 Caiambé



Para obter as imagens macroscópicas das **Figuras 15 e 16** de fragmentos cerâmicos dos sítios arqueológicos analisados foi usado uma câmera com resolução de 12 MP e 1.8 de abertura focal, com zoom digital de até 5x. Ao capturar a foto foi usado o foco automático do aparelho. A distância da câmera

em relação à amostra foi estabelecida em 30 cm, variando a angulação do aparelho para evitar ofuscamento pelo flash automático.

As réguas usadas nas fotos são chamadas de “escalas arqueológicas” e foram fornecidas pelo departamento de arqueologia da Universidade Federal de Sergipe, que fica na cidade de Laranjeira, SE. O programa usado para confecção destas escalas foi o Draw do suíte de aplicativos para escritório Libre Office. Foram usadas 4 réguas, que são: 10 cm, 3 cm e duas de 5 cm. Foram necessárias 2 escalas para obter a imagem do fragmento cerâmico PN 920.15 já que esse é o maior material entre os recebidos para análise.

As **Tabelas 1 e 2** apresentam os PN, as coordenadas das quadras que foram escavadas para a retirada dos fragmentos cerâmicos em cada sítio, a profundidade onde cada fragmento foi encontrado e as respectivas fases. Na **Tabela 1** são apresentadas as identificações relativas às cerâmicas do sítio Conjunto Vilas e a **Tabela 2** apresenta as do sítio São João.

Tabela 1 - Cerâmicas provenientes do sítio arqueológico Conjunto Vilas.

Ordem	PN	Localização	Profundidade (cm)	Fase
a	987.7	S1068E1430	60-70	Caiambé
b	991.20W	S1068E1430	80-90	Pocó
c	987.9	S1068E1430	60-70	Tefé
d	986.16	S1068E1430	50-60	Fluxo tecnológico
e	911.45	S1450E1651	50-60	Fluxo tecnológico
f	920.15	S1450E1652	60-70	Caiambé
g	910.40	S1450E1652	40-50	Caiambé
h	911.30	S1450E1651	50-60	Tefé
i	993.65	S1068E1430 F13	80-90	Tefé

Tabela 2 - Cerâmicas provenientes do sítio arqueológico São João.

Ordem	PN	Localização	Profundidade (cm)	Fase
a	804.2B	N1196E868	20-30	Tefé
b	116.6	N1049E1008	50-60	Fluxo tecnológico
c	209.4	N1048E1008	50-60	Caiambé

A escolha dos fragmentos cerâmicos levou em conta a presença de:

- Pasta;
- Engobe;
- Pigmentação.

Cada cerâmica foi separada por raspagem em três amostras, com exceção de alguns artefatos que não apresentaram pigmentação. O objetivo desta partição é a análise detalhada de cada fragmento, resultando em um total de 32 amostras.

3.1.1 Escolha das Cerâmicas

Devido à limitação dos laboratórios com relação à quantidade de material a ser analisado, foi providenciado uma lista de prioridades, de forma a dar preferência a cerâmicas de fases diferentes, policromia e engobe, para efeitos de comparação entre os resultados das análises. Contudo, como mostrado na (Tabela 2), foram analisados apenas 3 fragmentos cerâmicos do sítio São João, porque as cerâmicas restantes deste sítio estavam com pouca pigmentação, provavelmente devido à ação de lixiviação da natureza. Os fragmentos cerâmicos do sítio São João serão considerados como amostra padrão neste trabalho.

Embora as quantidades de fragmentos recebidos fossem pequenas, buscou-se estabelecer comparações entre os resultados, de forma a encontrar

características que justifiquem semelhanças ou diferenças entre os métodos de produção das cerâmicas desses dois sítios. Essas comparações foram feitas a partir dos resultados das análises realizadas.

3.1.2 Preparação das Amostras

Para a obtenção das amostras cerâmicas em forma de pó, utilizamos métodos simples, sem qualquer controle da granulometria. A coleta do pó foi feita por raspagem caindo direto no almofariz de ágata com pistilo, para posterior trituração. As cerâmicas foram trabalhadas separadamente, e entre cada intervalo no processo de coleta e trituração da amostra foi feita rigorosa limpeza dos instrumentos com água, sabão neutro, álcool isopropílico. Após a trituração, as amostras foram secadas em temperatura ambiente com ventilação regulada. Para as análises, com exceção das de microscopia óptica, foram usados pós cerâmicos. Nas análises de espectroscopia de infravermelho foi adicionado brometo de potássio ao pó e na difratometria de raios X foi acrescentado graxa para cabo de alta tensão a base de silicone. Todos os procedimentos foram acompanhados pelos professores e técnicos dos laboratórios de cristalografia e arqueometria da USP.

3.1 Análises Espectroscópicas

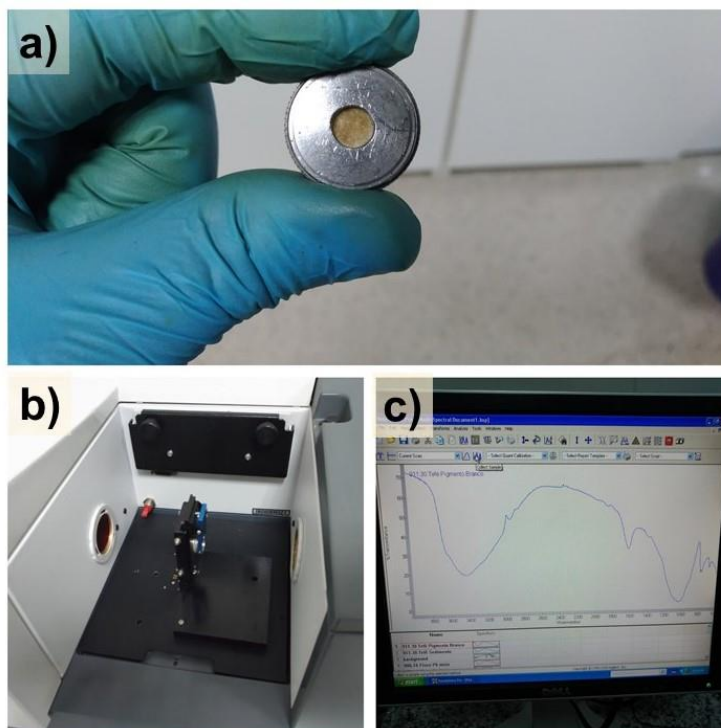
O aparelho usado para a obtenção do espectro no infravermelho foi o Varian 640-IR, ilustrado na **Figura 17**. Os espectros de FTIR foram obtidos no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com 64 varreduras. Foram usadas pastilhas em formato de disco contendo brometo de potássio (KBr) e pó cerâmico, feitos com uma prensa manual com intervalo de 2 minutos de pressão para cada disco. O espectrômetro Varian 640-IR foi projetado seguindo o modelo do interferômetro de Michelson e possui uma resolução de 0,18 cm^{-1} .

Figura 17 - Espectrômetro Varian 640-IR usado para obter dados FTIR das amostras cerâmicas.



A **Figura 18** mostra os materiais e as etapas realizadas para cada análise de FTIR. Após obter pó cerâmico por raspagem, é feito o armazenamento em tubo de eppendorf e depois uma pequena fração deste material é colocado no almofariz afim de diminuir a granulometria do material, e neste processo é incluído brometo de potássio (KBr). O brometo de potássio é um material de matriz transparente ao infravermelho possibilitando maior transmitância, porém é higroscópico, sendo necessário rapidez no processo de obtenção das pastilhas, mesmo em sala com controle de temperatura e umidade. A confecção da pastilha em formato de disco é feita a partir de uma prensa manual.

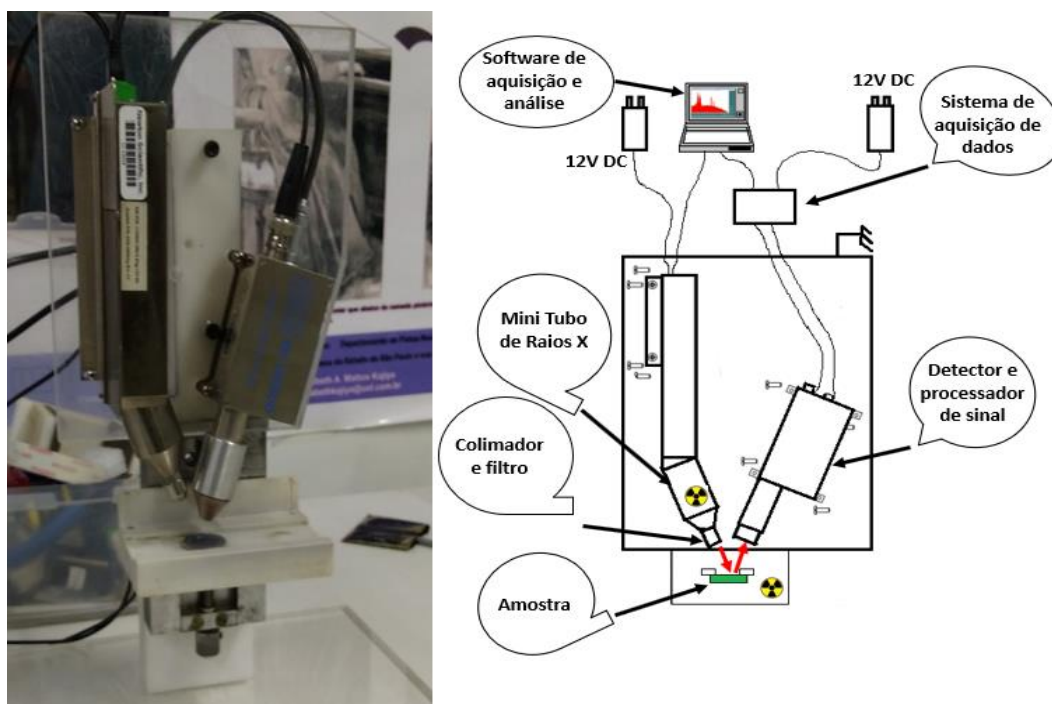
Figura 18 - Análise de FTIR: (a) Partilha de Brometo de potássio (KBr) misturado com amostra em formato de disco; (b) posicionamento da pastilha em relação ao feixe IR; (c) Pré-visualização do Espectro FTIR.



Como informação complementar, a técnica de FTIR foi usada para integrar informações obtidas pelas técnicas DTA/TG, XRF, XRD e MEV, de forma a possibilitar uma análise química e estrutural confiável. O pó cerâmico foi armazenado em tubos eppendorf para uso também em outras técnicas.

O mini sistema usado neste trabalho para medidas XRF em cerâmicas arqueológicas, ilustrado na **Figura 19**, é constituído por emissor de raios X, tendo a prata como material alvo. A espessura deste material é de $0,75\ \mu\text{m}$ ($\pm 0,1\ \mu\text{m}$) e a tensão do tubo pode ser ajustada de 10 a 50 kV, com corrente de $5\ \mu\text{A}$ a $200\ \mu\text{A}$. Este aparelho foi fabricado pela empresa Amptek e conta com um sistema de arrefecimento com refrigeração a ar, pois o baixo consumo de apenas 4 W, possibilita a utilização deste tipo de resfriamento. O ângulo do cone de saída é 120° com tamanho do ponto focal de 2 mm.

Figura 19 – Equipamento de ED-XRF da Universidade de São Paulo e esquema de montagem dele (Adaptado do site amptek.com).



O detector desse equipamento é de estado sólido, funcionando sob resfriamento termelétrico, com resolução de 125 eV para a linha Mn $K\alpha$, podendo

detectar até a linha Be $K\alpha$. Possui janela ativa de 25 mm², com espessura de 500 μ m. Este detector conta com auxílio de um sistema eletrônico que aplica processamento digital em tempo real ao sinal vindo do detector, gerando espectro de energia, para depois ser carregado em uma interface gráfica em um microcomputador via USB.

Os artefatos arqueológicos analisados neste trabalho foram irradiados por um tempo de 200 segundos. O sistema trabalhou com voltagem de 30 kV e amperagem de 20 μ A, com tempo morto máximo 2.2 %. A confiabilidade e reprodutibilidade dos dados foram obtidas por comparação do elemento Argônio presente no ar do laboratório junto com as amostras padrão: chumbo, sedimento do Buffalo River e argila padrão saracurana.

A análise quantitativa desta técnica pode ser feita por comparação com material de referência, que no caso é o padrão argila e padrão de sedimento, porém nesta pesquisa estes padrões apresentaram diferença elementar acima de 50 % com relação as amostras da Amazônia. Então, os resultados só serão discutidos de forma qualitativa e quantitativa para os elementos majoritários que também estejam presentes nas amostras padrão.

Em uma missão científica na Universidade de São Paulo, foram realizadas análises de difratometria de raios X no Instituto de Física (IFUSP), no laboratório de cristalografia.

Figura 20 - Vistas externa e interna do difratômetro do laboratório de cristalografia (IFUSP)



O difratômetro da marca Rigako (**Figura 20**), dispõe de feixe com radiação $K\alpha$ do cobre, com comprimento de onda de $1,54051 \text{ \AA}$, em modo de varredura contínua com taxa de 1° por minuto e com passo de $0,03$. Para as análises a amostra foi fixada em uma base rotativa que executa 15 rotações por minuto.

O tempo de aquisição é de 3 segundos em um intervalo de 2θ entre 5° a 90° . Para as análises empregou-se tensão de tubo de 40 kV a 30 mA. Foram analisadas 32 amostras, com tempo para análise completa de cada amostra de 1h e 20 min.

3.2 Análises Térmicas

Para análise térmica diferencial e termogravimétrica foram separadas amostras em pó das pastas cerâmicas para serem analisadas na Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC) no Laboratório de Pesquisa e Inovação de Materiais Avançados coordenado pelo professor Dr. Paulo Neilson Marques dos Anjos. O equipamento utilizado para as duas análises, foi o DTG-60H fabricado

pela empresa chamada Shimadzu com ilustrado na **Figura 21**. As amostras, que estavam dentro de um cadinho de alumina, foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, chegando a uma temperatura final de 1100 °C. No decorrer do processo de aquecimento, as amostras foram mantidas sob atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo desse gás de 100 ml/min. Todos os ensaios foram feitos no mesmo padrão.

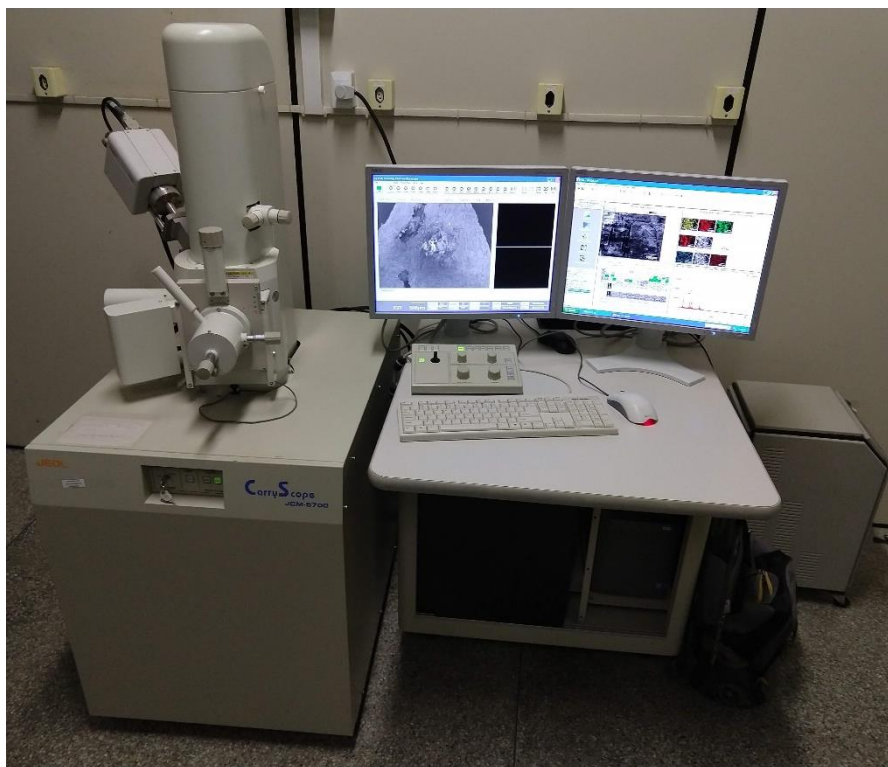
Figura 21 – Vista externa do equipamento (DTG 60H) usado para análises térmicas.



3.3 Análises de Microscopia

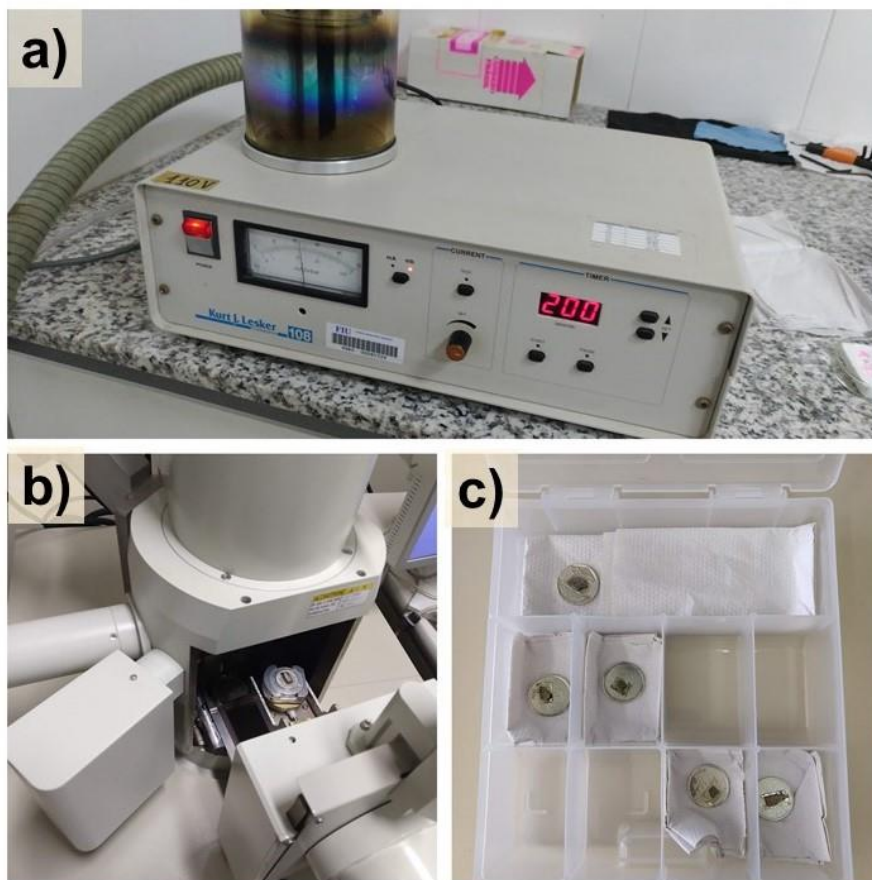
As análises com microscopia eletrônica de varredura foram feitas no laboratório da Universidade Federal de Sergipe (UFS), no Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais. O equipamento de modelo JCM-5700 fabricado pela empresa JEOL (**Figura 22**), possui uma resolução mínima de 5 nm com a aceleração dos elétrons promovida por uma voltagem variável de 500 V a 20 kV, detector de elétrons secundários, detector de retroespalhados e detector de raios X. Estes detectores recebem os sinais gerados quando o feixe de elétrons interage com a amostra como mostrado na **Figura 12 do capítulo 2** desta dissertação.

Figura 22 - Microscópio eletrônico de varredura equipado com sistema de dispersão de energia, do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais da UFS.



Na preparação da amostra, ilustrado na **Figura 23**, fez-se uma coleta milimétrica de um fragmento cerâmico na parte da pasta cerâmica. Após esta coleta, a amostra foi colocada em cima de moedas de 10, 25 e 50 centavos higienizadas com álcool isopropílico, onde posteriormente foi aplicada uma fina camada de prata com auxílio de um metalizador, para aumentar a condutividade da amostra. O uso das moedas foi necessário para servir como base para amostra, pois o laboratório parceiro não disponibilizava de porta amostras para os fragmentos cerâmicos estudados. Então os fragmentos foram colados em moedas para as análises, sendo necessária a troca das moedas junto com as amostras para cada análise. As moedas foram definidas aleatoriamente.

Figura 23 - Análise de MEV/EDS: (a) Metalizador; (b) Porta amostra acoplado no MEV; (c) Amostras metalizadas em cima de moedas.



As imagens de MEV foram obtidas usando uma voltagem de 10 kV com ampliação de 100 até 10000x, variando a escala de 1 a 100 μm . Depois de visualizar estrutura desconhecida na amostra foi efetuado análise química pontual por EDS e posteriormente aplicada a redução da ampliação para aplicar EDS em modo Imagem espectral, que possibilita obter composição química similar à fornecida por XRF, de forma a possibilitar comparação entre ambas as técnicas.

4 Resultados e Discussão

Iniciaremos as discussões com base nos resultados experimentais obtidos pelas técnicas analíticas. Os fragmentos cerâmicos foram submetidos a essas técnicas com o intuito de investigar o método de produção, composição química, formações cristalinas, temperatura e atmosfera de queima, características elementares e a presença de antiplásticos, considerando o número de proveniência (PN) de cada fragmento. Posteriormente, serão apresentados resultados das análises de pigmentação dos fragmentos cerâmicos provenientes dos sítios arqueológicos estudados.

4.1 Análise das Pastas Cerâmicas

Este capítulo tem como objetivo principal analisar os resultados das caracterizações de cerâmicas arqueológicas dos sítios Conjunto Vilas e São João. As cerâmicas analisadas neste trabalho foram extraídas no município de Tefé, em uma região que também é chamada de Macrorregião do Médio Solimões, no estado do Amazonas. Como apresentado na Tabela 3, foram realizadas análises de FTIR em todos os fragmentos cerâmicos disponibilizados pelo Instituto de Desenvolvimento Sustentável Mamirauá (IDSMA). As análises de XRD e XRF foram realizadas somente em parte dos pigmentos e engobe dos fragmentos, por escassez desses materiais. Por exemplo, o fragmento NP 987.9 foi analisado por FTIR e XRD, mas não restou pigmento branco para a análise por XRF, DTA/TG nem de MEV/EDS de tal pigmento. No entanto, para os fragmentos com material suficiente, análises por meio da técnica DTA/TG só puderam ser realizadas em sete deles. As investigações com o uso de MEV foram realizadas somente em cinco fragmentos por dificuldades de acesso ao equipamento. Essa limitação se deu em decorrência da pouca disponibilidade dos laboratórios colaboradores para realização das análises a tempo. Por conta dessas limitações, serão apresentados resultados obtidos com as cinco técnicas apenas para cinco das pastas dos fragmentos cerâmicos, NP: 991.20W, 993.65, 987.7, 804.2B e 209.4. Sobre a pigmentação, que são dois pigmentos brancos

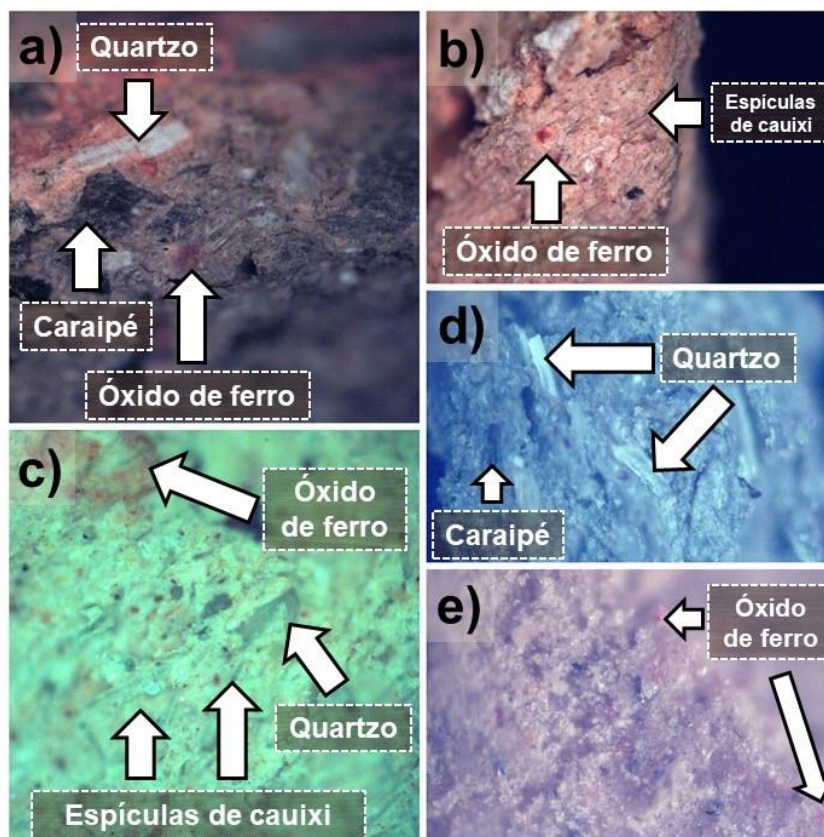
(NP: 911.45, 804.2B), um engobe (NP 987.7) e um pigmento vermelho (NP 993.65), serão apresentados resultados obtidos por três técnicas, FTIR, XRF e XRD. Na **Tabela 3** estão listadas as amostras analisadas, derivadas dos artefatos, identificados por seus respectivos números de proveniência. As amostras cujas análises serão discutidas estão destacadas em negrito.

Tabela 3 - Relação de cerâmicas e técnicas aplicadas.

Número de Proveniência	Fase	Amostra	FTIR	XRF	XRD	DTA /TG	MEV/ EDS
987.9	Tefé	Pigmento branco	✓	-	✓	-	-
987.9	Tefé	Pasta	✓	✓	✓	-	-
987.9	Tefé	Sedimento	✓	✓	✓	-	-
911.45	FLUXO	PIGMENTO BRANCO	✓	✓	✓	-	-
911.45	Fluxo	Pasta	✓	✓	✓	✓	-
911.45	Fluxo	Sedimento	✓	✓	✓	-	-
920.15	Caiambé	Pasta	✓	✓	✓	-	-
920.15	Caiambé	Sedimento	✓	✓	✓	-	-
910.40	Caiambé	Pasta	✓	✓	✓	-	-
991.20W	Pocó	Pigmento branco	✓	-	-	-	-
991.20W	POCÓ	PASTA	✓	✓	✓	✓	✓
991.20W	Pocó	Sedimento	✓	-	-	-	-
987.7	CAIAMBÉ	ENGOBE	✓	✓	✓	-	-
987.7	Caiambé	Pasta	✓	✓	✓	✓	✓
987.7	Caiambé	Sedimento	✓	✓	✓	-	-
993.65	Tefé	Pigmento branco	✓	-	✓	-	-
993.65	TEFÉ	PIGMENTO VERMELHO	✓	✓	✓	-	-
993.65	TEFÉ	PASTA	✓	✓	✓	✓	✓
986.16	Fluxo	Pigmento vermelho	✓	✓	-	-	-
986.16	Fluxo	Pasta	✓	✓	✓	-	-
986.16	Fluxo	Sedimento	✓	✓	-	-	-
911.30	Tefé	Pigmento branco	✓	-	-	-	-
911.30	Tefé	Pasta	✓	✓	✓	-	-
911.30	Tefé	Sedimento	✓	-	-	-	-
804.2B	Tefé	Pigmento vermelho	✓	-	-	-	-
804.2B	TEFÉ	PIGMENTO BRANCO	✓	✓	✓	-	-
804.2B	TEFÉ	PASTA	✓	✓	✓	✓	✓
804.2B	Tefé	Sedimento	✓	✓	✓	-	-
116.6	Fluxo	Pigmento vermelho	✓	✓	-	-	-
116.6	Fluxo	Pigmento branco	✓	✓	✓	-	-
116.6	Fluxo	Pasta	✓	✓	✓	✓	-
116.6	Fluxo	Sedimento	✓	✓	✓	-	-
209.4	Caiambé	Pigmento vermelho	✓	✓	-	-	-
209.4	CAIAMBÉ	PASTA	✓	✓	✓	✓	✓
209.4	Caiambé	Sedimento	✓	-	-	-	-

Nas medidas de microscopia óptica, inicialmente, foram separadas amostras dos fragmentos para as análises de dados, com a finalidade de avaliar a presença de antiplásticos e dos minerais presentes nas pastas cerâmicas. A **Figura 24** mostra fotomicrografias dos fragmentos PN 993.65, 991.20W, 987.7, 804.2 e 209.4. Ao analisar estas imagens, percebe-se a presença de uma pigmentação vermelha nas amostras PN 993.65, 991.20W, 209.4 e 987.7, ocasionada pela oxidação do ferro. É natural encontrar nas cerâmicas elementos químicos oxidados, pois este processo ocorre por ação natural de exposição ao clima úmido da região.

Figura 24 - Imagens obtidas por um microscópio óptico das pastas cerâmicas: a) PN 993.65 b) PN 991.20W c) PN 987.7 d) PN 804.2B e) PN 209.4.



A **Figura 24-a** mostra cristais de quartzo espalhados pela pasta cerâmica PN 993.65, acompanhado por vestígios de caraipé (casca de árvore queimada). Olhando mais atentamente, é possível ver pontos de cor vermelha perto do caraipé. Esses pontos vermelhos indicam a presença de óxido de ferro no

material. A **Figura 24-b** mostra espícula de cauixi na pasta e pontos de oxidação de ferro. A pasta PN 991.20W tem uma coloração diferente, indicando grandes quantidades de ferro na pasta. Nessas figuras, as setas indicam esses vestígios.

A **Figura 24-c**, diferentemente das amostras PN 993.65, 991.20W e 804.2B, apresenta uma coloração mais clara na pasta PN 987.7. É possível identificar espículas do antiplástico cauixi junto com pontos de oxidação do ferro. Na **Figura 24-d** não foi possível identificar pontos de oxidação de ferro pela pasta cerâmica PN 804.2B; porém, foram encontrados o antiplástico caraipé e cristais de quartzo em grande quantidade neste fragmento cerâmico. Na **Figura 24-e** foram identificados pontos vermelhos de oxidação do ferro, mas não foi possível identificar visualmente a presença de antiplástico nesta amostra PN 209.4.

Os pontos escuros encontrados nos fragmentos PN 993.65 e 804.2B estão relacionados com a presença do antiplástico caraipé, que foi utilizado como tempero para confecção destas antigas cerâmicas. A cor escura do antiplástico indica carbonização, resultante de preparação do caraipé, por queima, para eliminação de resíduos orgânicos, com a finalidade de manter somente a base siliciosa deste tempero.

Os fragmentos PN 991.20W e 987.7 são de cerâmicas das fases Caiambé e Pocó. Nesses, observa-se a presença de espículas de cauixi sobressaindo da pasta cerâmica, conforme mostram suas micrografias. Estas fases, conhecidas pelos arqueólogos como pastas que contém como tempero o antiplástico cauixi, são identificadas como produzidas por uma das técnicas mais antigas empregadas pelos povos amazônicos. O óxido de silício, principalmente tendo quartzo como estrutura, mostra-se bastante frequente nas matrizes cerâmicas estudadas. Foi identificada a presença de cristais de quartzo por microscopia óptica nas pastas cerâmicas PN 993.65, 991.20W, 987.7 e 804.2B.

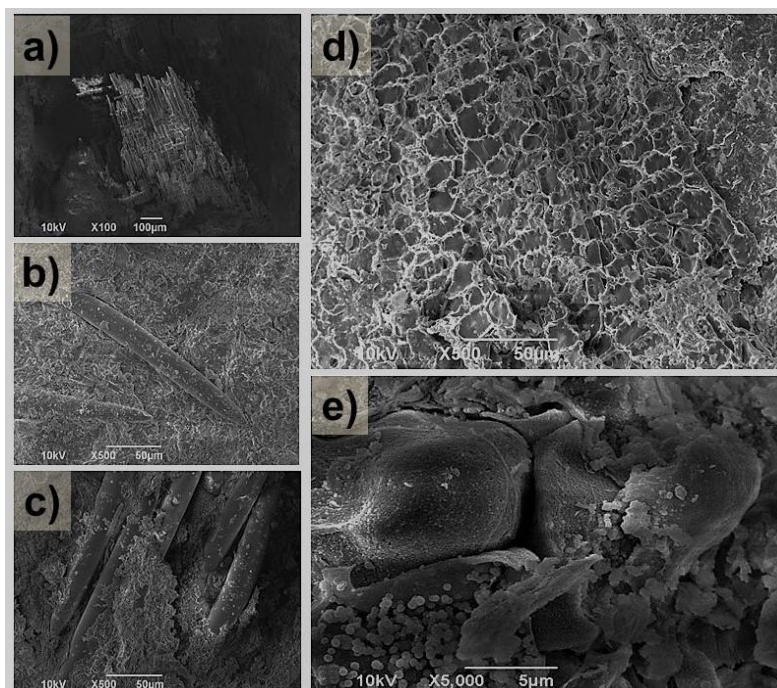
Para o estudo das diferenças químicas e estruturais das pastas cerâmicas, foram realizadas análises de MEV/EDS. Por causa da baixa condutividade das amostras, foi colocada uma fina camada de prata sobre elas através de uma técnica chamada de metalização.

A **Figura 25** apresenta fotomicrografias das cinco pastas (NP: 991.20W, 993.65, 987.7, 804.2B e 209.4). A amostra PN 993.65, como mostra a **Figura**

25-a, chamou atenção pela estrutura diferente em toda a pasta cerâmica; com isso foi aumentada a aproximação para melhor verificação. Com a análise de EDS, como mostra na **Tabela 4**, foi evidenciada grandes quantidades de silício, oxigênio e carbono. Analisando as fotomicrografias das **Figuras 24-a e 25-a**, e considerando a **Tabela 4**, podemos sugerir a presença do antiplástico caraipé (casca de árvore carbonizada), usado como tempero na produção da pasta cerâmica. Segundo Costa *et al.* (2009), é do costume de muitos oleiros (produtores de cerâmicas) da Amazônia o uso de caraipé queimado como tempero na produção cerâmica, e sua pré-calcinação é necessária para remover componentes orgânicos deste antiplástico, melhorando a resistência mecânica do material.

A **Figura 25-b** evidenciou estruturas em forma de espículas espalhadas por toda amostra cerâmica PN 987.7, logo foi feita uma aproximação para identificar a composição elementar dessas espículas. Segundo Costa *et al.* (2009), tanto o caraipé quanto o cauixi tem em suas estruturas elementares uma base siliciosa. Analisando os dados provenientes da técnica de EDS, como mostra na **Tabela 5**, no ponto em que estava a espícula, foi detectada grandes quantidades de silício. Com isso, sugere-se que essas espículas são oriundas do antiplástico cauixi (espongiário da Amazônia). Diferentemente da amostra PN 993.65, a pasta PN 987.7 foi analisada por EDS, como pode ser visualizada na **Tabela 5**, com pontos fora das estruturas do antiplástico; logo, pode-se notar a presença de alumínio e ferro pela pasta cerâmica.

Figura 25 - Imagens obtidas por MEV das pastas cerâmicas: a) PN 993.65 b) PN 987.7 c) PN 991.20W d) PN 804.2B e) PN 209.4.

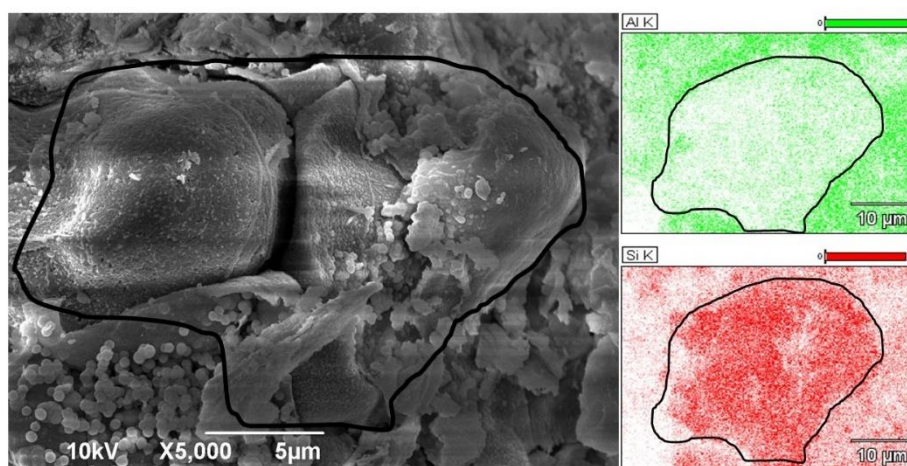


A **Figura 25-c** também mostra espículas na pasta PN 991.20W. Com a técnica de EDS, como mostra a **Tabela 6**, foram identificadas elevadas quantidades de silício na parte em que estão as espículas, já em outras partes além do silício, houve um aumento significativo da presença de alumínio. As espículas também podem ser identificadas pelo microscópio óptico, como mostra a **Figura 24-b**. Observando as micrografias e a composição elementar, sugere-se a presença de cauixi inserida em uma camada de aluminossilicato.

A **Figura 25-d** mostra uma estrutura diferente dos antiplásticos comentados acima. Com um fator maior de ampliação, pode-se perceber estruturas encaixadas umas nas outras, tendo uma certa simetria na pasta PN 804.2B. Comparando com a **Figura 27**, que mostra a fotomicrografia de uma concha, percebe-se a semelhança com a pasta cerâmica PN 804.2B na **Figura 25-d**. Porém, observando a **Figura 24-d**, pode ser identificado cascas de árvore queimadas, parecida com o observado na pasta PN 993.65 ilustrado na **Figura 24-a**. Com isso, sugere-se que para a preparação dessa cerâmica foram usadas, além da casca caraiapé, conchas como tempero antiplástico.

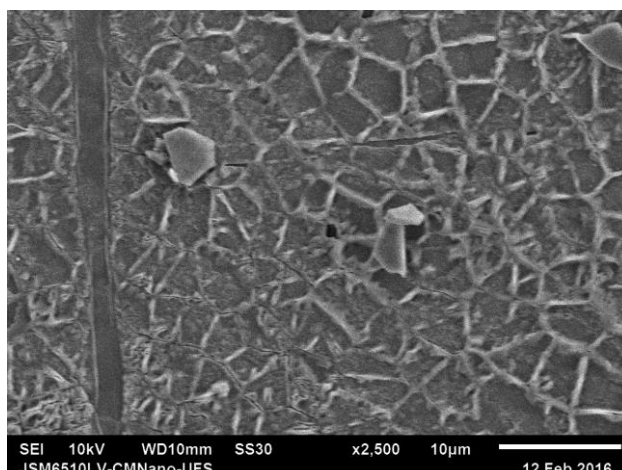
A **Figura 25-e** mostra a fotomicrografia do fragmento cerâmico PN 209.4, e o que chamou atenção foi a presença de três estruturas cristalinas agrupadas. Ao analisar com EDS, como mostra a **Figura 26**, percebeu-se predominância de silício no local dos cristais e também baixa quantidade de alumínio. Na parte externa a estas estruturas ocorre o inverso, tendo como predominância o alumínio. Com esses dados, pode-se sugerir que as três estruturas são cristais de quartzo envoltos em uma camada de aluminossilicato.

Figura 26 - Fotomicrografia por MEV da pasta cerâmica PN 209.4. A imagem também mostra a distribuição de alumínio (imagem em verde) e silício (imagem em vermelho) na amostra, proporcional à fotomicrografia.



A **Figura 26** mostra a fotomicrografia de uma espécie de concha estudada por Abreu *et al.* (2015), tratando-se de um artefato arqueológico. As conchas são ricas em carbonato de cálcio, e observando-se os dados de XRF da **Tabela 8**, confirma-se a presença de cálcio na amostra PN 804.2B.

Figura 27 - Fotomicrografia de concha cedida por (ABREU *et al.* 2015).



Foi possível fazer um mapeamento elementar por EDS de algumas dessas amostras analisadas por MEV. As **Figuras 28, 29 e 30** são referentes às cerâmicas PN 993.65, PN 987.7 e PN 991.20W. Os pontos marcados nestas imagens são pontos de focalização do detector de EDS. As composições químicas obtidas destas figuras estão nas **Tabelas 4, 5 e 6**.

Na **Tabela 4** são apresentados os resultados de análise de EDS da amostra PN 993.65 em 4 pontos distintos. Em todos estes pontos foram evidenciados silício e oxigênio como elementos majoritários; logo, sugere-se que há grandes quantidades de óxidos de silício no material.

Figura 28 - Fotomicrografia por raios X detectada por EDS da pasta PN 993.65. Esta imagem indica os pontos de análise elementar contidos na **Tabela 4**.

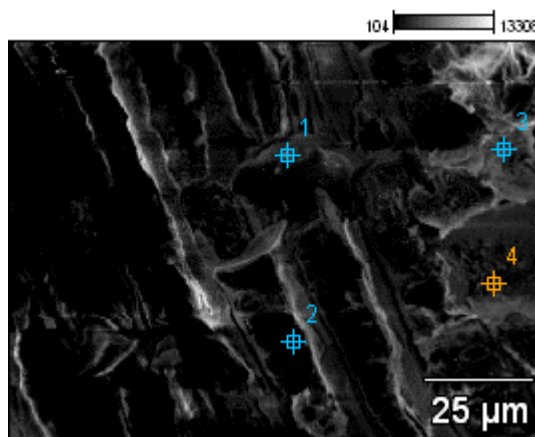


Tabela 4 - Composição elementar por EDS da pasta PN 993.65.

Pontos	C	O	Al	Si	P	Cl	Ca
1	5,85	46,49	0,65	45,03	-	1,98	-
2	15,77	28,03	1,83	53,05	1,32	-	-
3	4,91	30,69	9,70	44,53	5,66	2,50	2,01
4	8,65	15,95	7,27	56,97	3,62	3,45	4,09

A **Tabela 5** mostra os dados obtidos da análise de EDS da amostra PN 987.7 em 3 pontos. O ponto 1 apresenta grande quantidade de oxigênio e silício, acompanhado por alumínio e ferro que estão em menor quantidade. No ponto 2 nota-se também grande quantidade de silício e oxigênio, já o alumínio está em maior quantidade em comparação com os pontos 1 e 3. No ponto 3, com as quantidades elementares parecidas com o ponto 2, pode-se notar a presença de silício e oxigênio de forma significativa e depois alumínio e ferro.

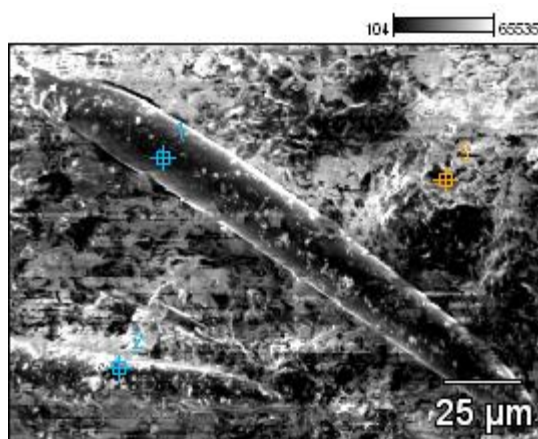
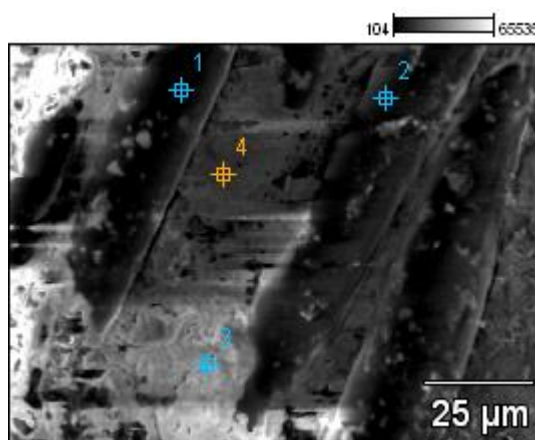
Figura 29 - Fotomicrografia por raios X detectada por EDS da pasta PN 987.7. Esta imagem indica os pontos de análise elementar contidos na **Tabela 5**.

Tabela 5 - Composição elemental por EDS da pasta PN 987.7

Pontos	C	O	Mg	Al	Si	P	Fe
Ponto 1	2,82	45,39	-	9,66	32,52	1,20	8,42
Ponto 2	8,54	45,02	-	16,21	25,36	4,87	-
Ponto 3	1,22	50,92	0,23	8,82	30,66	1,92	6,20

Na **Tabela 6** podemos observar os dados obtidos da análise de EDS da amostra PN 991.20W em 4 pontos. O ponto 1 apresenta grande quantidade de oxigênio e silício, mas chamou atenção a baixa quantidade de alumínio e ausência de ferro. O ponto 2 segue a mesma proporção do ponto 1. Já os pontos 3 e 4 apresentam valores consideráveis de ferro; porém, ainda estão muito abaixo do silício e oxigênio.

Figura 30 - Fotomicrografia por raios X detectada por EDS da pasta PN 991.20W. Esta imagem indica os pontos de análise elemental contidos na **Tabela 6**.

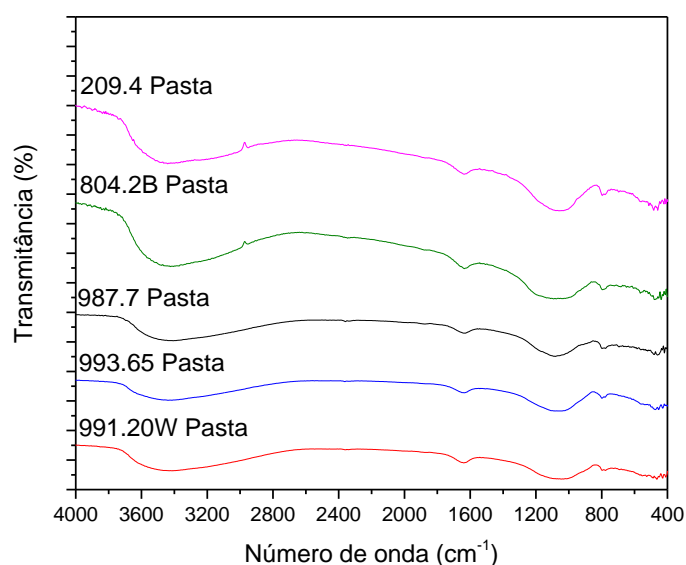
**Tabela 6** - Composição elemental por EDS da pasta PN 991.20W

Pontos	C	O	Mg	Al	Si	P	Cl	K	Ca	Fe
1	6,03	35,50	0,15	0,60	54,21	0,33	3,18	-	-	-
2	10,93	11,87	-	1,30	75,46	0,45	-	-	-	-
3	2,04	27,93	-	18,86	8,05	25,55	-	1,32	9,43	6,82
4	2,41	25,98	-	18,41	17,59	20,11	4,05	-	6,41	5,04

A técnica de microscopia eletrônica de varredura com dispersão de energia foi essencial para confirmar as presenças de antiplásticos nas pastas cerâmicas. Essa técnica também possibilitou a observação de estruturas de quartzo e aluminossilicato com aproximação de $10\ \mu\text{m}$, podendo conferir a composição elementar dos cristais.

As análises de FTIR foram usadas neste trabalho como técnica complementar para auxiliar nas identificações elementares das amostras, com espectros gerados por superposição de bandas de absorção, que ocorre pela interação dos átomos que forma a molécula ao receber incidência de luz infravermelho. Cada molécula absorve de forma específica, logo, possibilita identificar a presença de compostos orgânicos ou inorgânicos. A **Figura 31** mostra espectros de FTIR das pastas cerâmicas do Conjunto Vilas e São João, obtidos no intervalo de 4000 a $400\ \text{cm}^{-1}$ evidenciando a parte espectral de orgânicos e inorgânicos. Procura-se resultados especificamente para parte de inorgânicos, com isso foi ilustrado na **Figura 32** o espectro no intervalo de 1600 a $400\ \text{cm}^{-1}$

Figura 31 - Espectro de FTIR das pastas cerâmicas do Conjunto Vilas e São João no intervalo de 4000 a $400\ \text{cm}^{-1}$.

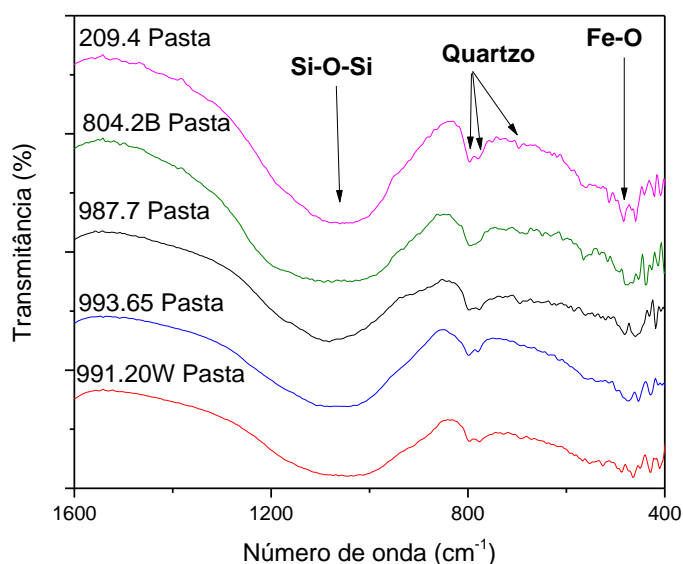


Nos espectros de FTIR apresentados na **Figura 31 e 32**, nota-se as bandas dubleto de absorção $777\ \text{cm}^{-1}$, $796\ \text{cm}^{-1}$ e a banda $696\ \text{cm}^{-1}$, que

representam deformações do Si-O, enquanto as bandas no intervalo de 1000 a 1100 cm^{-1} estão associados ao estiramento do óxido de silício. Essas vibrações podem indicar a presença de caulinita no material cerâmico (NASCIMENTO *et al.*, 2015). De acordo com Pereira *et al.* (2013), tais bandas são características dos argilominerais e se originam de deformações angulares de Al-O-Si. A banda em 476 cm^{-1} indica a presença de óxido de ferro e a presença deste elemento, corrobora com as quantidades de ferro detectadas por XRF ilustrado na **Tabela 8**.

A presença de quartzo, identificado pelas bandas em 430, 694, 796 cm^{-1} , sugere que a amostra contenha antiplásticos cauxi e caraipé, por serem componentes siliciosos. Esses componentes são muito usados por povos amazônicos como temperos na produção de cerâmicas, por possibilitarem melhorar a resistência mecânica das peças (SANTOS, 2016).

Figura 32 - Espectro de FTIR das pastas cerâmicas do Conjunto Vilas e São João no intervalo de 1600 a 400 cm^{-1} .



As bandas em 1639 e 3428 cm^{-1} indicam combinações de oscilações simétricas do OH (água) ou vibrações de OH fixas na estrutura molecular (NASCIMENTO *et al.*, 2015). No decorrer dos experimentos, percebeu-se que a banda em 1639 cm^{-1} sofreu uma elevação de intensidade, que pode ter sido

proporcionada pelo aumento de CO_2 presente no ambiente, em decorrência da respiração das pessoas presentes no laboratório no momento das análises. Para controlar a banda 1639 cm^{-1} , foi feito um “*background*” depois de efetuar medidas em 5 amostras para depois fazer novas análises.

A técnica de fluorescência de raios X é muito útil para a verificação elementar das cerâmicas, podendo identificar de forma quantitativa com certa precisão a composição do material. As amostras em pó foram colocadas sobre papel manteiga. Não foi detectado elementos no papel manteiga com a técnica ED-XRF, logo, a utilização deste tipo de papel como suporte para o pó cerâmico foi uma não influenciou nos resultados. Junto com os espectros dos elementos presentes nas cerâmicas estava o gás argônio, devido a interações fotoelétricas dos raios X com o ar do laboratório. As amostras foram medidas em dois pontos, chamados de P1 e P2, depois foi efetuado cálculos de média, variância e desvio padrão dos dados para ver a reprodutibilidade dos resultados para cada amostra.

Um problema frequente nas análises dos resultados foi a determinação quantitativa dos compostos, pois com exceção de SiO_2 e Al_2O_3 , todos os demais compostos identificados são considerados minoritários e variam na ordem de 0,1 a 5%. Esses resultados estão coerentes com os de Munita e Carvalho, 2015. Isso de certa forma dificulta a identificação das fases cristalinas, sendo necessário o cruzamento de informações entre técnicas ou mesmo o uso de técnicas auxiliares para confirmar a identificação de uma estrutura nos fragmentos cerâmicos.

Pela técnica de fluorescência de raios X (XRF), foram identificadas concentrações de Si, Fe, Ti, K, Ca, Zn, Sr, Mn, P, Rb, Zr, Cu, Cr e Al, sendo Si e Al os componentes majoritários em todas as 12 amostras. A quantificação dos elementos foi feita através de comparação com certificado de análises de uma argila plástica de referência chamada “Saracuruna”. Este padrão de argila foi submetido à análise por várias técnicas de quantificação elementar pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT/SP). Os valores médios resultantes das análises foram usados como padrão para cada elemento químico. Os elementos químicos compatíveis com as amostras dos sítios arqueológicos estão ilustrados na **Figura 7**.

Tabela 7 – Elementos majoritários compatíveis com amostra laboratorial de argila.

Amostra	Si	Fe	Ti	K	Ca	Al	Sr	Mn	P	Rb	Zr	Cu	Cr	Zn
Padrão argila	√	√	√	√	√	√	-	-	-	-	-	-	-	-

A **Tabela 8** mostra os resultados da análise química feita com a técnica de fluorescência de raios X dos fragmentos cerâmicos em forma de óxidos. Observa-se que a argila analisada é predominantemente constituída de SiO_2 e Al_2O_3 , corroborando com os resultados obtidos por (MUNITA E CARVALHO 2015). Estes constituintes estão combinados em maior proporção como aluminossilicato. Em menor porcentagem estão os óxidos K_2O , CaO , TiO_2 e Fe_2O_3 , esses elementos estão de acordo com a composição química do solo da região amazônica (COSTA *et al.*, 2004; COSTA *et al.*, 2009; PA, 2011; DE MENEZES *et al.*, 2013; MUNITA E CARVALHO, 2015).

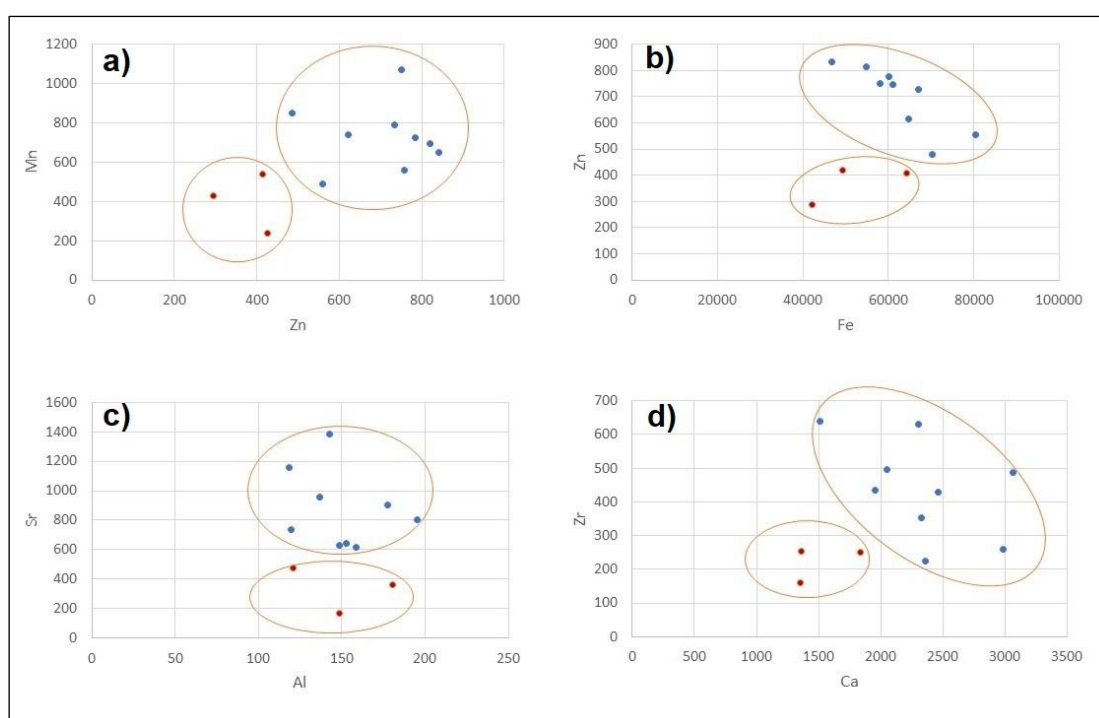
Tabela 8 - Análise XRF de pastas cerâmicas dos sítios Conjunto Vilas e São João.

PN (fase)	Al_2O_3 (%)	SiO_2 (%)	K_2O (%)	CaO (%)	TiO_2 (%)	Fe_2O_3 (%)
993.65 Tefé	17,3	74,8	1,0	1,3	0,9	4,7
987.7 Caiambé	28,8	61,6	0,8	0,8	1,3	6,6
991.20w Pocó	22,6	67,0	1,7	1,8	1,2	5,7
209.4 Caiambé	25,4	67,4	1,5	0,7	1,1	3,9
804.2B Tefé	23,0	69,9	1,5	0,8	1,3	3,6

Para procurar similaridades dos sítios estudados, foram empregados os dados do ED-XRF para efetuar análise de agrupamentos com gráficos de dispersão. Esta análise estatística possibilita verificar como as amostras estão relacionadas, mostrando suas semelhanças ou diferenças de acordo com seus dados. Percebe-se pelos gráficos ilustrados na **Figura 33** que há uma certa diferença das quantidades elementares dos sítios Conjunto Vilas e São João,

podendo ser observado nos gráficos a presença desses sítios de forma distinta. Os elementos separadores foram manganês, estrôncio, zircônio e zinco.

Figura 33 - Gráficos de dispersão usado para análise de agrupamentos dos sítios Conjunto Vilas e São João: a) Manganês (Eixo Y), Zinco (Eixo X); b) Zinco (Eixo Y), Ferro (Eixo X); c) Estrôncio (Eixo Y), Alumínio (Eixo X); d) Zircônio (Eixo Y), Cálcio (Eixo X).

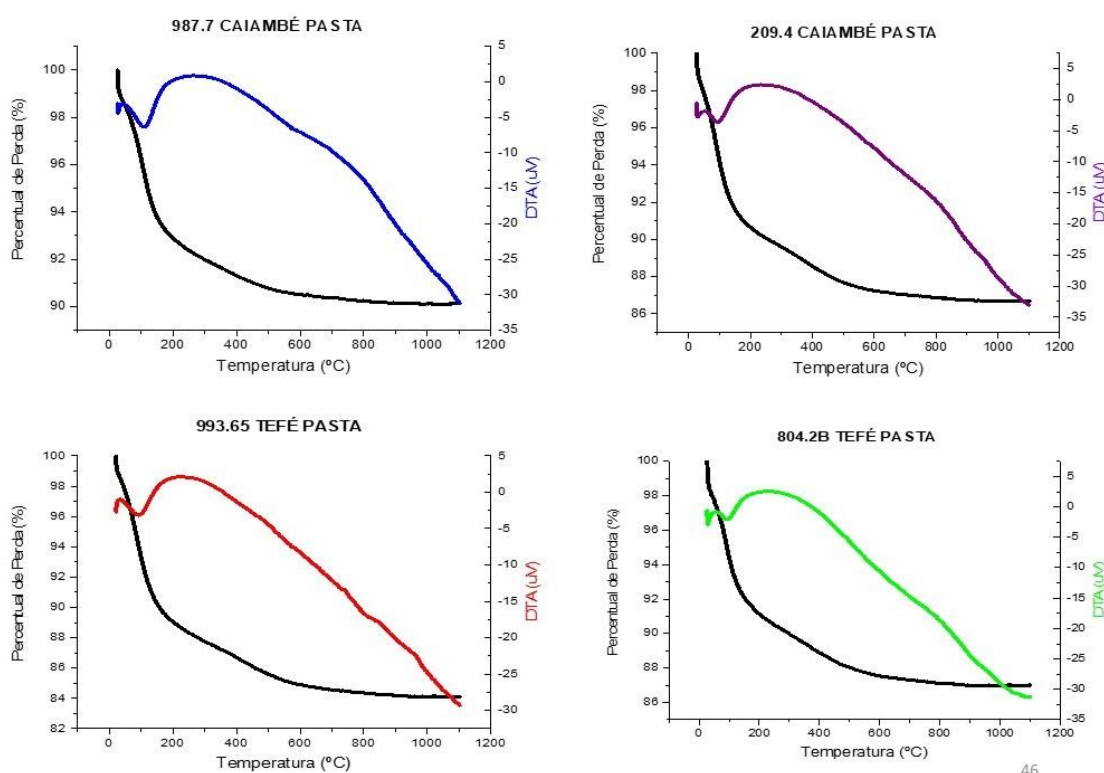


A partir destes dados, sugere-se que as cerâmicas dos sítios Conjunto Vilas e São João foram produzidas com matérias primas distintas, ou seja, as fontes de argilas e tempero não são iguais mesmo com distância de 35 km entre os sítios estudados.

Nos espectros de DTA/TG apresentados nas **Figuras 34 e 35**, a primeira região é caracterizada por eventos endotérmicos acompanhados por uma perda de massa nas cinco amostras analisadas. Observa-se que no intervalo de temperatura entre 50 e 200 °C ocorreu evento endotérmico nas cinco amostras, ocasionando perdas de peso, que são apresentadas percentualmente: até 10 %

na pasta PN 987.7; 13 % nas amostras PN 991.20W, 209.4 e 804.2B; e 16 % na amostra 993.65. Esta perda significativa ocorreu porque as amostras não passaram por uma pré-calcinação. Segundo o Moropoulou *et al.* (1995), as perdas de peso que ocorrem nesta faixa de temperatura têm a ver com a perda de água que estava adsorvida na pasta.

Figura 34 - Conjunto de espectros de DTA/TG das pastas cerâmicas do Conjunto Vilas e São João.

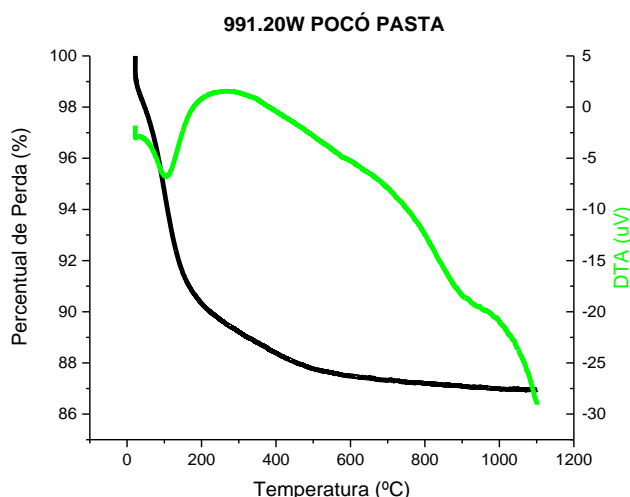


46

A segunda região (200 a 400 °C) apresenta um pico exotérmico em todas as amostras. Essa região fica na faixa de ocorrência de combustão de material orgânico. Mesmo que a pasta cerâmica tenha sido submetida a altas temperaturas na fase de produção da cerâmica, ainda assim ocorre a possibilidade de combustão nas análises térmicas, justamente por causa das características ambientais de onde os fragmentos foram coletados. Como as

cerâmicas tem uma certa permeabilidade, com o tempo pode ocorrer contaminação com material orgânico presente em ambiente natural.

Figura 35 - Espectro de DTA/TG da pasta cerâmica do Conjunto Vilas PN 991.20W



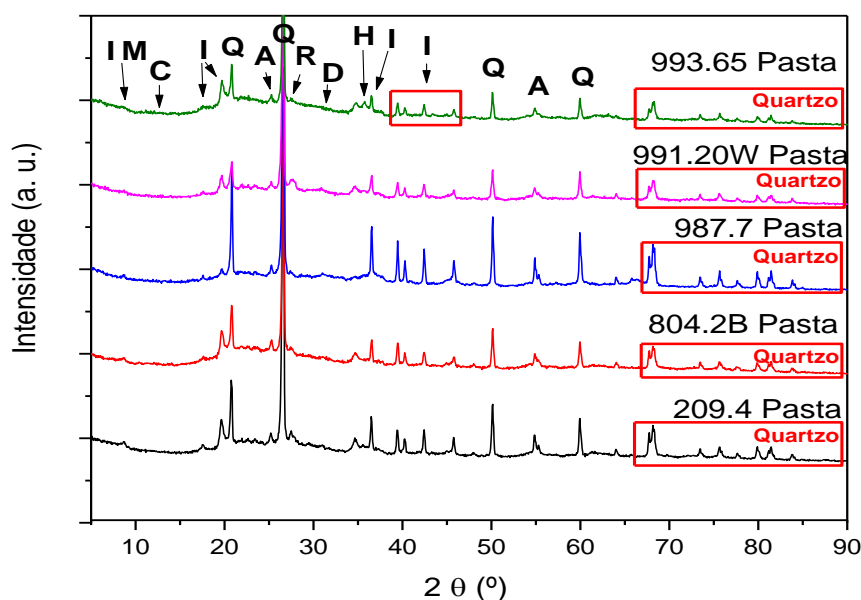
Segundo Ion *et al.* (2010), na faixa de temperatura de 450 °C a 650 °C, há possibilidade de se observar um pico endotérmico ocasionado pela desidroxilação da caulinita, que resulta em metacaulim, que é um óxido de aluminossilicato. Observando as **Figuras 34 e 35**, com exceção da pasta PN 987.7, não foram encontrados picos endotérmicos significativos, o que sugere que as pastas cerâmicas foram submetidas a temperaturas de cozimento acima de 650 °C. As análises de FTIR com ausência do pico na faixa de 3620 cm⁻¹ e análises de XRD com ausência do pico em 12° também corroboram com esta informação.

Para confirmar as respectivas composições das cerâmicas e o caráter cristalino delas, os dados das análises de difratometria de raios X foram comparados com as fases cristalográficas do banco de dados do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), com auxílio de um programa em versão de demonstração chamado de “Match!”. Para que o programa tenha acesso a base de dados, foi usado um arquivo PDF-2 (*Powder Diffraction File™*), possibilitando o carregamento das fichas cristalográficas. As fases cristalinas predominantes nos espectros de XRD dos sítios estudados são: quartzo, hematita, caulinita, anatase, dolomita e illita-muscovita, sendo que a caulinita foi encontrada com

maior frequência nos espectros de sedimentos impregnado nas cerâmicas, indicando que as pastas cerâmicas foram cozidas com uma temperatura maior que 650 °C.

De acordo com a literatura, é necessário o tratamento do pó cerâmico com etilenoglicol e aquecimento térmico para o monitoramento por XRD do comportamento do pico de montmorilonita (ALBERS *et al.*, 2002). No entanto, como não foi observada a presença dessa fase nos sítios analisados, o pó cerâmico não recebeu tratamento prévio para as análises. A **Figura 36**, mostra difratogramas obtidos dos fragmentos NP: 993.65, 991.20W, 987.7, 804.2B, 209.4 na parte da pasta cerâmica. As fases encontradas nas pastas cerâmicas que correspondem as fases das fichas cristalográficas, estão contidas na **Tabela 9**.

Figura 36 - Conjunto de espectros XRD das pastas cerâmicas do Conjunto Vilas e São João. Os picos estão identificados como: Ilita (I), Caulinita (C), Quartzo (Q), Anatase (A), Rutilo (R), Dolomita (D), Hematita (H) Moscovita (M).



Observa-se no conjunto de difratograma da **Figura 36** a presença de quartzo componente majoritário, que é um argilomineral característico dos sítios abordados nesse estudo. A presença de óxido de ferro é sugerida pela identificação dos picos principais da hematita. Os espectros destas pastas

cerâmicas têm grande semelhança mineralógica. A **Tabela 9**, mostra as fases cristalinas encontradas nos espectros de XRD dos sítios arqueológicos estudados. A tabela também informa a ficha cristalográfica (PDF-2) de cada fase para melhor identificação em futuras análises.

Tabela 9 - Fases cristalinas compatíveis com os espectros XRD dos sítios Conjunto Vilas e São João.

Fase cristalina	Fórmulas	PDF-2
Quartzo	SiO_2	00-046-1045
Hematita	FeO_3	00-033-0664
Caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	00-001-0527
Anatase	TiO_2	00-021-1272
Rutilo	TiO_2	00-021-1276
Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	00-011-0078
Moscovita	$\text{H}_2\text{KAl}_3(\text{SiO}_4)_3$	00-001-1098
Ilita	$\text{KAl}_4(\text{SiAl})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 + \text{H}_2\text{O}$	00-007-0330

De acordo com Santos (2016), a geração de ferro oxidado pode ser obtida com aquisição de energia térmica pela lepidocrocita (γ - FeOOH), que é uma fase que possui uma estrutura cúbica metaestável. Depois do aquecimento, a lepidocrocita se transforma em uma estrutura romboédrica e, dependendo de ligações com minerais presentes na cerâmica, aparece maghemita (250 °C), goethita ou hematita (450 °C) com exposição de 2 h em material orgânico. A identificação dessa banda em torno 470 cm^{-1} nas medidas de FTIR corrobora com os teores elevados de ferro identificados pela técnica FRX.

4.2 Análise de Pigmentação das Cerâmicas

Os pigmentos foram usados por antigos povos amazônicos para vários fins, dentre eles a aplicação de policromia em cerâmicas arqueológicas. Segundo Lopes (2018), esta técnica de colocar cores nas cerâmicas foi chamada pelos arqueólogos no século XIX de Tradição Policroma da Amazônia (TPA). Nos tempos atuais, o grupo de arqueologia chamada ARQUEOTROP, relaciona a TPA como tradição de povos indígenas “Tupi”, que também é associada à origem da língua Tupi.

Segundo Almeida e Rizzutto (2011), a pigmentação poder ser detectada não somente por suas cores visíveis, mas também por seus espectros característicos de cada cor. A autora também afirma que o pigmento branco pode ser adquirido com os elementos titânio ou zinco na formulação, já o pigmento vermelho é característico na formulação a presença de ferro.

A **Tabela 10** mostra os resultados da análise feita com a técnica de fluorescência de raios X dos fragmentos cerâmicos em forma de óxidos. Observa-se que a argila analisada é predominantemente constituída de SiO_2 e Al_2O_3 e estes compostos estão praticamente na mesma proporção que as pastas cerâmicas mostradas na **Tabela 9**. Os dados que podem dar informações sobre a pigmentação estão nos compostos de menor porcentagem K_2O , CaO , TiO_2 e Fe_2O_3 . Percebe-se que as cerâmicas de pigmentação vermelha PN 993.65 e PN 987.7 tem uma porcentagem maior de ferro do que a cerâmicas PN 991.45 e 804.2B, cujo a pigmentação é branca.

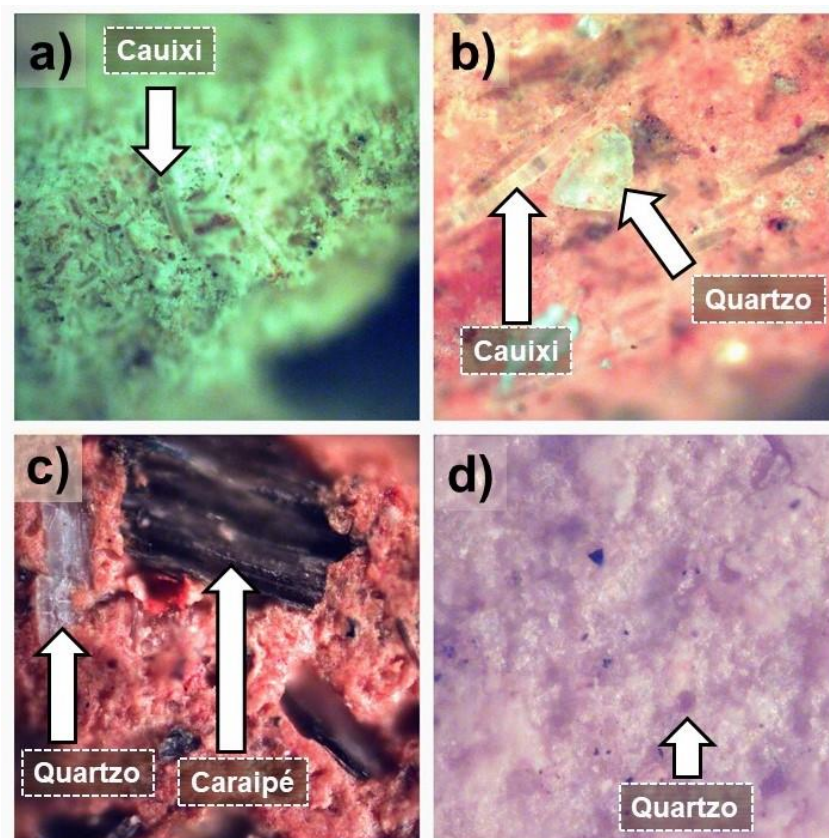
Tabela 10 – Análise de XRF de pigmentos cerâmicos dos sítios Conjunto Vilas e São João. Os dados destacados referem-se a pigmentação vermelha, enquanto os dados sem destaque são da amostra de pigmentação branca.

PN (fase)	Al_2O_3 (%)	SiO_2 (%)	K_2O (%)	CaO (%)	TiO_2 (%)	Fe_2O_3 (%)
991.45 Fluxo	25,1	66,7	1,4	1,2	1,0	4,7
804.2B Tefé	29,5	60,9	2,2	0,8	0,6	4,4
993.65 Tefé	22,6	69,4	1,0	1,4	0,9	4,8
987.7 Caiambé	20,5	68,8	1,5	0,9	1,4	6,9

Nas imagens obtidas por microscopia óptica se notou a presença de antiplásticos nas amostras com pigmentação. Isso ocorre porque as cerâmicas PN 991.45, PN 987.7, PN 993.65 tem a pigmentação como parte do engobe e essas cores são de base siliciosa.

A **Figura 37** mostra fotomicrografias dos fragmentos PN 911.45, PN 987.7, PN 993.65 e PN 804.2B. Ao analisar estas imagens, percebe-se claramente a presença de pigmentação vermelha nas amostras PN 987.7 e 993.65. Estas colorações avermelhadas são vistas por causa dos vários pontos concentrados de oxidação do ferro. Os antiplásticos e quartzo estão destacados por setas nas micrografias apresentadas na figura.

Figura 37 - Imagens obtidas por um microscópio óptico das pastas cerâmicas: a) PN 911.45 b) PN 987.7 c) PN 993.65 d) PN 804.2B.

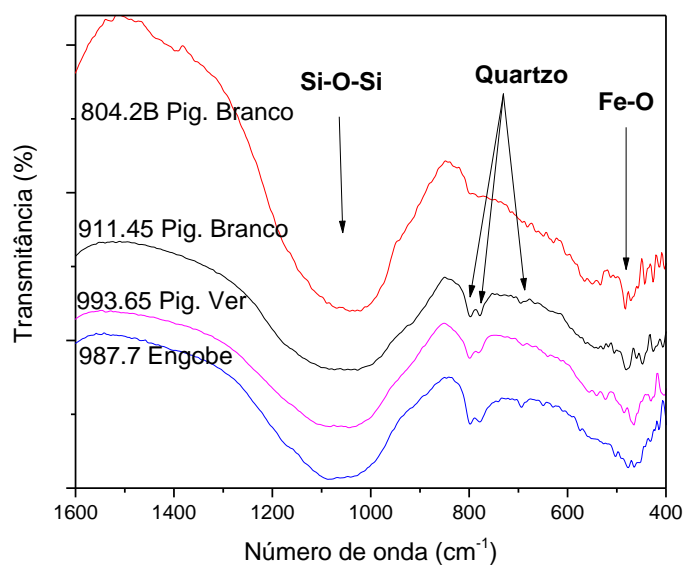


A **Figura 37-a** mostra espícula de cauixi da amostra de pigmentação das cerâmicas PN 911.45. Nesta amostra não foram encontrados pontos de oxidação do ferro como nas pastas cerâmicas. A **Figura 37-b** mostra espícula de cauixi na pasta e pontos concentrados de oxidação de ferro. A amostra PN 987.7 tem uma coloração diferente, indicando grandes quantidades de ferro na

pasta. A **Figura 37-c** mostra cristais de quartzo espalhados pela pasta cerâmica PN 993.65, acompanhados por vários pontos de cor preta indicando a presença de caraipé (casca de árvore queimada). Na **Figura 37-d** não foi possível identificar antiplásticos e pontos de oxidação de ferro pela amostra de pigmentação PN 804.2B como também a sua pasta ilustrada na **Figura 24**; porém, foi possível encontrar cristais de quartzo em grande quantidade neste fragmento cerâmico.

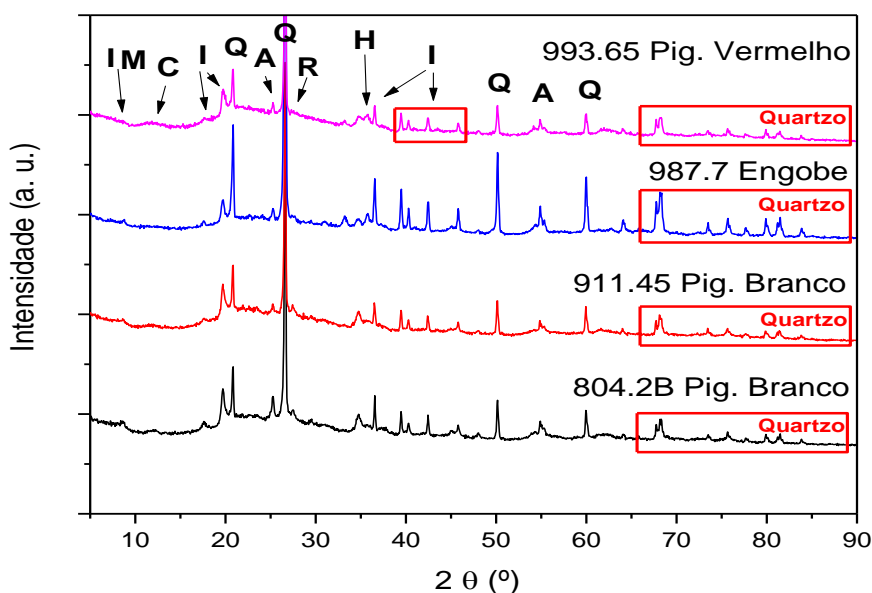
Nos espectros de FTIR apresentados na **Figura 38**, nota-se as bandas dubleto de absorção 777 cm^{-1} , 796 cm^{-1} e a banda 696 cm^{-1} , que representam deformações do Si-O, enquanto as bandas no intervalo de 1000 a 1100 cm^{-1} estão associados ao estiramento do óxido de silício. A banda em 476 cm^{-1} indica a presença de óxido de ferro, o que corrobora com as quantidades de ferro detectadas por XRF, como informado na **Tabela 10**. A presença de quartzo, identificado pelas bandas em 430 , 694 , 796 cm^{-1} , sugere que as amostras contêm possivelmente os antiplásticos cauixi e caraipé, por serem componentes siliciosos.

Figura 38 - Espectro de FTIR da pigmentação das cerâmicas do Conjunto Vilas e São João.



Os espectros das amostras de pigmentação são bastantes semelhantes, como ilustrado nas **Figuras 32 e 38**. Sendo assim, é necessário encontrar informações em picos ou bandas de menor intensidade ou absorção. Observa-se no difratograma da **Figura 39** a presença de quartzo como componente majoritário. Este argilomineral é característico das cerâmicas e, conseqüentemente dos artefatos dos sítios abordados nesse estudo. Os espectros das amostras de pigmentação vermelha PN 993.65 e PN 987.7 apresentam pico característico de óxido de ferro (hematita) acompanhado por picos de ilita enquanto as amostras PN 911.45 e 804.2B. Na análise, chama a atenção o fato do pico de hematita não aparecer em seus espectros. As outras fases encontradas correspondem as fases das fichas cristalográficas descritos na **Tabela 9**.

Figura 39 - Conjunto de espectros XRD da pigmentação das cerâmicas do Conjunto Vilas e São João. Os picos estão identificados como: Ilita (I), Caulinita (C), Quartzo (Q), Anatase (A), Rutilo (R), Dolomita (D), Hematita (H) Muscovita (M).



5 Conclusões

O estudo arqueométrico realizado nas cerâmicas arqueológicas dos sítios Conjunto Vilas e São João, localizados no estado do Amazonas, mais especificamente na cidade de Tefé, a margem do rio Tefé e do lago Caiambé, nos permitiu compreender os aspectos tecnológicos empregadas no processo de produção das cerâmicas arqueológicas, no que tange à matéria-prima selecionada no preparo das pastas. O estudo foi realizado por meio das técnicas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF), difração de raios X (XRD), análises térmicas (DTA/TG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com dispersão de energia de raios X (EDS).

A utilização das imagens do MEV junto com dados químicos quantitativos e semi-quantitativos, possibilitaram a identificação dos antiplásticos cauixi e caraipé nas pastas analisadas, a composição elementar, com a presença de óxidos de Al, Si, K Ca, Ti e Fe e alguns outros elementos minoritários. As fases cristalinas identificadas foram: quartzo, hematita, caulinita, anatase, dolomita e illita-muscovita, sendo que Caulinita foi a encontrada com maior frequência nos espectros de sedimentos impregnado nas cerâmicas. A apreciação destes dados ajudou a entender sobre as fontes de matéria prima e a tecnologia envolvida na fabricação das cerâmicas, de forma a verificar e reafirmar as compreensões dos arqueólogos sobre as fases Caiambé, Tefé e Pocó.

Com os resultados das análises térmicas, pode-se concluir que a maioria dos espectros não apresentaram variações significativas com relação à temperatura de queima das pastas cerâmicas com exceção a pasta cerâmica PN 987.7, que apresentou um pico endotérmico indicando a presença de caulinita, logo pode-se sugerir que a temperatura de queima desta cerâmica foi abaixo de 650 °C.

Esses resultados contribuem para as análises cerâmicas na Amazônia, pois, indicam que as análises arqueométricas podem contribuir de forma assertiva com a resolução de problemas arqueológicos relacionados a tecnologia de produção (temperatura e composição de pigmentos) e a questões inter-sítios

(proveniência de materiais primas), além de problemas intrasítios. Contudo, como observado aqui, para maior aprofundamento dos resultados arqueométricos em relação aos problemas de pesquisa colocados é preciso ampliar o volume de amostragem analisada

6 Bibliografia

ALMEIDA, P. A. D.; RIZZUTO, M. D. A. Arqueometria: Análise de Pigmentos Pelo Método PIXE. **ATAS**, São Paulo, 5 set. 2011, p. 1-4.

ALVES, F. et al. Raios X Aplicados à Arqueometria. **Caderno de Graduação-Ciências Biológicas e da Saúde-FACIPE**, Recife, 8 mar. 2014, p. 59-68.

BELLETTI, J. D. S. **Arqueologia do Lago Tefé e a expansão policroma**. 2015. 433 f. Dissertação (Mestrado em Arqueologia) – Museu de Arqueologia e Etnologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015

BROUWER, P. Theory of XRF. **Almelo, Netherlands: PANalytical BV**, 2010.

CASTELLI, F.; VICENZI, S. Interferômetro de Michelson. **Caderno Brasileiro de Ensino de Física, Caxias do Sul**, v. 21, p. 350-358, 2004. ISSN 2175-7941.

COSTA, M. L. D. et al. The ceramic artifacts in archaeological black earth (terra preta) from lower Amazon region, Brazil: mineralogy. **Acta Amazonica**, Petrópoles, v. 34, n. 2, p. 165-178, 2004. ISSN 0044-5967.

COSTA, M. L. D. et al. A Mineralogia e Composição Química de Fragmentos de Cerâmicas Arqueológicas em Sítios de Terra Preta de Índio. **As Terras Pretas de Índio-caracterização e manejo para a formação de novas áreas. Embrapa**, p. 225-241, 2009.

DE MENEZES, J. A.; DE SOUZA, W. B.; SANTANA, G. P. Caracterização de óxidos de ferro presentes em fragmentos cerâmicos de Terra Preta de Índio. **Scientia Amazonia**, v. 2, p. 4-10, 2013. ISSN 2238-1910.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e aplicações de análise térmica**. (Material de apoio) - Universidade Federal de São Paulo, São Carlos, p. 1-48, agosto 2012. CDD 543. 2012.

GARCIA, L. et al. Caracterização de solos com terra preta: estudo de caso em um sítio tupi-guarani pré-colonial da Amazônia oriental. **Revista de Arqueologia**, v. 28, n. 1, p. 52-81, 2015. ISSN 1982-1999.

HILBERT, K. Uma biografia de Peter Paul Hilbert: a história de quem partiu para ver a Amazônia. **Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi Ciências Humanas**, v. 4, n. 1, p. 134-154, 2009. ISSN 1981-8122.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. Porto Alegre: Artmed Editora, 2016. ISBN 978-85-7780-460-3.

ION, R.-M. et al. Thermal analysis of Romanian ancient ceramics. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 102, n. 1, p. 393-398, 2010. ISSN 1388-6150.

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de ciência dos minerais**. Porto Alegre: Artmed Editora, 2012. ISBN 8540700859.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials**. New York: Wiley-VCH, 1974. ISBN 0-471-49369-4.

LEME, H. P.; NEVES, E. G. Cerâmicas da Tradição Borda Incisa/Barrancóide na Amazônia Central. **Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia**, n. 21, p. 205-230, 2011. ISSN 2448-1750.

LINS, J. Terra Preta de Índio: uma lição dos povos précolombianos da Amazônia. **Agriculturas**, v. 12, n. 1, p. 25-32, março 2015. Acesso em: 06/04/2018.

LOPES, R. C. D. A. **A tradição policroma da Amazônia no contexto do Médio Rio Solimões (AM)** 2018. 374 f. Dissertação (Mestrado em Arqueologia) – Departamento de Arqueologia, Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, 2018.

MACHADO, J. S. Processos de formação: hipóteses sobre a variabilidade do registro arqueológico de um montículo artificial no sítio Hatahara, Amazonas. **Revista de Arqueologia**, v. 18, n. 1, 2005. ISSN 1982-1999.

MALISKA, A. M. Microscopia eletrônica de varredura e microanálise. **UFSC, Santa Catarina**, 2004.

MARROQUÍN, C. V. Achado no Mar da Galileia local onde Jesus teria multiplicado pães e peixes. **Agência EFE**, agosto 2017. Disponível em: < <https://www.efc.com/efe/brasil/varios/achado-no-mar-da-galileia-local-onde-jesus-teria-multiplicado-p-es-e-peixes/50000250-3346512> >. Acesso em: 08 de abril de 2018.

MICHAELIS. **Dicionário de português online**: Fonte: Michaelis: <http://michaelis.uol.com.br/moderno/portugues/index.php> 2018.

MOROPOULOU, A.; BAKOLAS, A.; BISBIKOU, K. Thermal analysis as a method of characterizing ancient ceramic technologies. **Thermochimica acta**, v. 269, p. 743-753, 1995. ISSN 0040-6031.

MUNITA, C. S.; CARVALHO, P. R. Grupo de Estudos Arqueométricos do IPEN-CNEN/SP. **Revista Cadernos do Ceom**, v. 28, n. 43, p. 53-59, 2015. ISSN 2175-0173.

NASCIMENTO FILHO, V. F. Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF). **Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz**, 1999.

NASCIMENTO, M. R.; DINIZ, A. M. P.; DE OLIVEIRA ARAÚJO, M. H. P. Reaproveitamento do rejeito de caulim, de Junco do Seridó-PB, na síntese de zeólitas. **Revista Principia**, v. 1, n. 23, p. 77-86, 2015. ISSN 1517-0306.

OKUNO, E.; YOSHIMURA, E. M. **Física das radiações**. São Paulo: Oficina de Textos, 2016. ISBN 8579752388.

PEREIRA, P. et al. Adsorção de molibdato em minerais de argilas naturais e modificadas com ácido sulfúrico, ácido húmico e uréia. **Adsorption of MoO**. **Cerâmica**, v. 59, n. 349, p. 170-180, 2013. ISSN 0366-6913.

SANTACREU, D. A. **MATERIALITY, TECHNIQUES AND SOCIETY IN POTTERY PRODUCTION: THE TECHNOLOGICAL STUDY OF ARCHAEOLOGICAL CERAMICS THROUGH PASTE ANALYSIS**. Berlin: Gruyter, 2014. ISBN 978-3-11-041019-8.

SANTOS, C. P. D. **Estudo de variáveis de processo e da cinética de sinterização de materiais utilizados na produção de revestimentos cerâmicos**. 2016. 84 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, 2016.